



HAL
open science

Simulation ab initio de spectres UV-visibles

Eric Brémond

► **To cite this version:**

Eric Brémond. Simulation ab initio de spectres UV-visibles. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT: . pastel-00760600

HAL Id: pastel-00760600

<https://pastel.hal.science/pastel-00760600>

Submitted on 4 Dec 2012

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

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

Simulation *ab initio* de spectres UV-visibles

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 6 novembre 2012

pour l'obtention du

Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie – Paris VI
(spécialité chimie théorique)

par

Éric Brémond

Composition du jury

<i>Président :</i>	Pr. Hélène Gérard	Université Pierre et Marie Curie
<i>Rapporteurs :</i>	Pr. Xavier Assfeld Pr. Matthias Ernzerhof	Université de Lorraine Université de Montréal
<i>Examineurs :</i>	Pr. Pietro Cortona Pr. Denis Jacquemin	École Centrale Paris Université de Nantes
<i>Invités :</i>	Pr. Henry Chermette Dr. Gino Ricci	Université de Lyon 1 Sanofi
<i>Directeur de thèse :</i>	Pr. Carlo Adamo	Chimie ParisTech

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Trois années viennent à présent de s'écouler, trois années au cours desquelles je fus accueilli au sein de l'équipe de Modélisation des Systèmes Complexes, un petit coin d'Italie siégeant en plein cœur de Paris, dévoilant sous ces cieux parfois bien gris, un soleil radieux et si souvent épanoui. Si la chimie théorique était au centre de mes préoccupations, ce fut avec engouement que je découvrais le monde de la recherche ainsi mêlé à celui de l'enseignement, intelligible découverte qui me fut permise grâce à mon professeur, Monsieur Carlo Adamo. S'il a su me guider dans mon travail, il a également fait preuve d'une grande patience à mon égard, m'enseignant les lumières d'une science non des plus aisées.

J'adresse mes remerciements à Madame la professeur Hélène Gérard et Messieurs les professeurs Xavier Assfeld, Matthias Ernzerhof, Pietro Cortona, Denis Jacquemin et Henry Chermette, ainsi qu'au docteur Gino Ricci, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de devenir membre de ce jury et d'examiner la qualité de ces travaux.

Toute ma reconnaissance s'exprime également envers Madame Ilaria Ciofini, directrice de recherche au CNRS, qui de son œil avisé, a toujours su me donner de très bons conseils. Qu'il s'agisse de sciences ou bien du simple propos animant le quotidien, c'est avec le sourire qu'elle prit parti dans la plupart des débats, appartenant ainsi à ces quelques personnes qui de par leur joie de vivre donnent son nom au bureau de la convivialité.

Je ne saurai point oublier de remercier Monsieur Frédéric Labat, maître de conférence directement en charge de l'enseignement de la programmation scientifique à l'école. À ses côtés, je débutais avec grand enthousiasme mes premières heures d'enseignement, mettant à profit ses précieuses recommandations, tout en partageant avec lui ce vécu qui très souvent relève de l'utile, mais parfois fait également beaucoup rire.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude envers mes collègues de travail, celles et ceux qui au quotidien m'ont accompagné dans ce dur labeur au cours de projets divers et variés, dans lesquels, conjointement, nous avons travaillé. Si la science était tout bonnement au cœur de nos discussions, la vie en société y était également très présente, rappelant à tout un chacun que de belles expériences ne peuvent se mener que sous l'égide d'une bonne entente. Ainsi je citerai les noms des personnes en ce moment présentes, qui hélas ont dû supporter un grand nombre de boutades que je fus emprunt à déclamer afin d'apaiser le poids comme le sérieux de cette rédaction. Je nommerai alors le rayon de soleil de l'équipe, qui de par son accent chantant et son sourire chatoyant savait donner vie à ce bureau de la convivialité. Je désignerai également Diane La Chasseresse et le petit ange — parfois bien diable —, mais également Stefania la jeune, Valeria, Tugba, Giuseppe, Romèine, Guigui, Amel, Gregorio, Li et, plus récemment, Bertrand. Je n'oublierai également point les anciens, jadis côtoyés à l'école, mais à présent rencontrés autour de la traditionnelle bière qui a pour habitude de tous nous réunir. Je désignerai Tanguy qui m'a permis de réaliser quelques travaux expérimentaux, mais également Aurélien, Cyril, Guillaume et Vincent. Je mentionnerai aussi Denis qui a toujours su nous accompagner dans de telles aventures, parfois épiques, malgré ses visites de courtes durées.

Si cette expérience fut menée à bien, c'est particulièrement grâce au soutien financier de Sanofi, et des membres de cette entreprise qui ont cru et croient en la chimie théorique. Je saluerai plus particulièrement l'initiative de M. Bertrand Castro, M. Gino Ricci, M. Jean Saint-Germain et M. Patrick Seuron. Je soulignerai également l'implication de M. Romano Kroemer, M. Claude Luttmann et M. Antonio Guerreiro, tous trois membres de la division recherche de Sanofi, m'ayant accueilli au cours de ces trois années sur le site de Vitry.

Je pense également à M. Jérôme Kieffer, qui fut aussi initiateur de ce projet par l'intermédiaire de Sanofi. Même s'il ne put suivre le déroulement de cette thèse, je tiens à lui adresser

plus particulièrement ce clin d'œil pour m'avoir initié à ce langage informatique qu'est Python et qui, à présent, fait partie de mes outils de travail quotidiens.

Je souhaiterais aussi remercier Madame Agnès Nisard, Monsieur Jonathan Colin et Monsieur Romain Paulino Neto, qui ont également donné beaucoup de leur temps libre à la lecture et à la relecture de ces travaux, permettant ainsi l'achèvement de cet ouvrage.

Enfin, je resterai à jamais reconnaissant envers tous ces proches, parents, famille comme amis et autre G4, qui de près comme de loin et cela malgré la distance, ont toujours su m'apporter ces petites notes de réconfort me donnant la force d'accomplir ces travaux.

*Die blaue Blume,
ich werde dein
Gesicht ausserhalb
meiner Träume
sehen. . .*

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------	---

Partie I Au cœur de la théorie	5
--------------------------------	---

Chapitre 1

Introduction à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

1.1	L'équation de Schrödinger	8
1.1.1	Les débuts	8
1.1.2	Application aux systèmes chimiques	8
1.2	Utilisation de la densité électronique	10
1.2.1	Matrices de densité	10
1.2.2	Opérateurs orbitaux et densité électronique	11
1.3	Correspondance entre état fondamental et densité électronique	12
1.3.1	Unicité du potentiel externe	12
1.3.2	Principe variationnel appliqué à la densité électronique	12
1.4	L'approche Kohn-Sham	13
1.4.1	Système des électrons non-interagissants	13
1.4.2	Relation entre système réel et système des électrons non-interagissants	14
1.4.3	Mise en œuvre de l'approche Kohn-Sham	15
1.4.4	Notion d'orbitale de spin polarisé	16
1.4.5	La méthode du champ auto-cohérent (SCF)	16
1.4.6	Les bases d'orbitales atomiques	18
1.5	Les fonctionnelles d'échange et corrélation	18
1.5.1	Le modèle du gaz uniforme	18
1.5.2	Le modèle du gaz uniforme tenant compte de la polarisation de spin .	19
1.5.3	Inhomogénéité du nuage électronique	20
1.5.4	Connexion adiabatique et fonctionnelles hybrides	21
1.5.5	Évolution des fonctionnelles d'échange et corrélation	22

Chapitre 2

De l'état fondamental aux états excités : la DFT Dépendant du Temps (TD-DFT)

2.1	L'équation de Schrödinger dépendant du temps	26
2.1.1	Hamiltonien dépendant du temps	26
2.1.2	Application aux systèmes chimiques	26
2.2	Prérequis	27
2.2.1	Valeurs moyennes et théorème d'Ehrenfest	27
2.2.2	Densité électronique dépendant du temps	27
2.2.3	Densité de courant de probabilité	28
2.3	Légitimation de la TD-DFT	29
2.3.1	Théorème de Runge et Gross	29
2.3.2	Absence de principe variationnel	31
2.4	L'approche Kohn-Sham dépendant du temps	32
2.4.1	Principe	32
2.4.2	Mise en évidence des difficultés	33
2.5	Théorie de la réponse linéaire	33
2.5.1	Principe	33
2.5.2	Système des électrons non-interagissants	34
2.6	Résolution du problème dépendant du temps	35
2.6.1	Approximation adiabatique	35
2.6.2	Équations aux valeurs propres	36

Chapitre 3

De la transition électronique aux transitions vibrationnelles : le couplage vibronique

3.1	De la transition électronique aux transitions vibrationnelles	37
3.1.1	Transition électronique	37
3.1.2	Couplage des transitions vibrationnelles aux transitions électroniques	38
3.2	Le couplage vibronique	38
3.2.1	Description du hamiltonien nucléaire	39
3.2.2	Approximation harmonique	40
3.2.3	Spectre d'excitations vibrationnelles	41
3.3	Point de vue spectral	42
3.3.1	Spectre de transitions électroniques	42
3.3.2	Spectre de transitions vibrationnelles	43

Chapitre 4**Effet de solvant**

4.1	Modèle explicite	45
4.1.1	Présentation du modèle	45
4.1.2	Avantage et inconvénient de la solvatation explicite	45
4.2	Modèle implicite	46
4.2.1	Origine du modèle et bilan énergétique	46
4.2.2	Modèle du <i>continuum</i> polarisable et énergie électrostatique	47
4.2.3	Solvatation à l'état excité — Quelques éléments	48

Partie II Développement de nouveaux modèles**51****Chapitre 5****Du spectre « bâton » au spectre de bandes : un modèle alliant l'expérience à la théorie**

5.1	Déconvolution d'un spectre expérimental d'absorption	53
5.1.1	Relation entre la théorie et l'expérience	53
5.1.2	Bande d'absorption modèle	55
5.2	Convolution de bandes modèles d'absorption	56
5.2.1	Bande modèle d'absorption	56
5.2.2	De la bande de largeur fixe au spectre d'absorption	57
5.2.3	De la bande de largeur variable au spectre d'absorption	58
5.3	Mécanismes de construction d'un spectre d'absorption	59
5.3.1	Principe	59
5.3.2	Algorithmes de réduction aux moindres carrés non linéaires	60
5.3.3	Mise en œuvre de la méthode	60
5.4	Limites du modèle	63
5.4.1	Erreur sur la positionnement de la transition électronique	63
5.4.2	Cas du couplage vibronique	63

Chapitre 6**Vers de nouvelles fonctionnelles de la densité**

6.1	TD-DFT et fonctionnelles d'échange et corrélation	66
6.1.1	État de l'art	66
6.1.2	Hybrides basées sur des fonctionnelles GGAs	66
6.2	Analyse du comportement des GGAs	67

6.2.1	Échange PBE et ses semblables	67
6.2.2	Performances de l'échange PBE et de ses semblables	68
6.3	Connexion par gradient régulé	69
6.3.1	Historique	69
6.3.2	Connexion entre deux fonctionnelles d'échange	70
6.4	Connexion entre les échanges revPBE et PW91	71
6.4.1	Présentation des fonctionnelles d'échange	71
6.4.2	Influence des paramètres α et β	72
6.4.3	Analyse des performances	73
6.5	Connexion entre les échanges revPBE et PBE	74
6.5.1	Extension du modèle GRAC	74
6.5.2	Influence du paramètre β	76
6.5.3	Analyse des performances	77
6.6	Vers les fonctionnelles hybrides	77
6.6.1	Modèle d'hybridation	77
6.6.2	Influence de la quantité d'échange Hartree-Fock	77

Chapitre 7

Vers le paradis de la précision chimique

7.1	Fonctionnelles doubles hybrides : généralités	79
7.1.1	Dernier échelon de l'échelle de Perdew	80
7.1.2	Approche Kohn-Shan perturbative	80
7.2	Empirisme et fonctionnelles doubles hybrides	82
7.2.1	Fonctionnelles doubles hybrides auto-cohérentes	82
7.2.2	Fonctionnelles doubles hybrides non auto-cohérentes	83
7.2.3	Fonctionnelles doubles hybrides non auto-cohérentes – OS <i>ansatz</i>	84
7.2.4	Analyse des performances	85
7.3	Théorie et fonctionnelles doubles hybrides	87
7.3.1	De la connexion adiabatique aux fonctionnelles doubles hybrides	88
7.3.2	Fonctionnelle double hybride sans paramètre : PBE0-DH	90
7.3.3	Analyse des performances	92
7.4	Correction empirique pour la dispersion	93
7.4.1	Fonctionnelles doubles hybrides et systèmes dispersifs	93
7.4.2	Dispersion empirique	95
7.4.3	Analyse des résultats	97

Chapitre 8**Vers le calcul des facteurs de réponse UV-visible**

8.1	Facteurs de réponse UV-visible	103
8.1.1	Contexte et application au milieu industriel	103
8.1.2	Réponse du détecteur à barrettes de diodes	104
8.2	Des spectres aux facteurs de réponse simulés	106
8.2.1	Analogie entre théorie et expérience	106
8.2.2	Vers le calcul des facteurs de réponse	107
8.3	Application du modèle	107
8.3.1	Conditions opératoires	107
8.3.2	Application du modèle d'ajustement	108
8.3.3	Influence de la concentration sur le facteur d'échelle	110
8.3.4	Estimation du facteur de réponse UV-visible	111

Chapitre 9**Modélisation *ab initio* de spectres UV-visibles**

9.1	Choix du système chimique	113
9.1.1	Les dérivés de la 9,10-anthraquinone	114
9.1.2	Mécanisme de transfert de protons	115
9.2	Couplage vibronique et banc d'essai	116
9.2.1	Méthode	116
9.2.2	Influence de la taille de la base	117
9.2.3	Influence du type de fonctionnelle de la densité	118
9.2.4	Analyse des modes de vibrations	121
9.3	Applications	122
9.3.1	La famille des hydroxy-9,10-anthraquinones	122
9.3.2	La famille des amino-9,10-anthraquinones	124
9.4	Du massif vibronique à la couleur	126
9.4.1	Observateur et couleur	126
9.4.2	Simulation de la couleur	127
9.4.3	Application à la simulation de couleurs	129

Chapitre 10**De l'absorption à la fluorescence : cas de la famille seminaphtofluorone**

10.1	Choix du système chimique	131
------	-------------------------------------	-----

10.1.1	La famille seminaphtofluorone	131
10.1.2	Présentation du système chimique	133
10.2	Couplage vibronique en absorption	134
10.2.1	Étude thermodynamique de l'état fondamental	134
10.2.2	Propriétés d'absorption	136
10.3	Couplage vibronique en émission	139
10.3.1	Étude thermodynamique du premier état excité	139
10.3.2	Propriétés d'émission	141
	Conclusion générale	145
	Annexe	149
	Annexe A	
	Échange PBEtrans – corrélation revTCA	
A.1	Connexion entre les échanges revPBE et PBE	151
A.1.1	Influence du paramètre β	151
A.1.2	Analyse des performances	151
A.1.3	Modèle d'hybridation	152
	Glossaire	155
	Bibliographie	157
	Liste des publications	173

Table des figures

1.1	Schéma explicatif de la procédure de champ auto-cohérent.	17
1.2	Illustration de l'échelle de Jacob adaptée du travail de Perdew.	23
3.1	Transition verticale entre l'état fondamental S_0 , et le premier état singulet excité S_1 . Processus d'absorption et d'émission.	38
3.2	Transitions vibrationnelles entre l'état fondamental S_0 , et le premier état singulet excité S_1 . Processus d'absorption et d'émission.	39
3.3	Bande complexe d'absorption et de fluorescence simulées grâce aux transitions électro- niques (3.3a), et aux transitions vibrationnelles (3.3b).	42
4.1	Représentation schématique de deux modèles différents de solvation. (4.1a) Exemple de solvation explicite : un soluté solvaté par une molécule de solvant.(4.1b) Le modèle implicite enferme le soluté dans sa cavité Ω_{int} , elle-même plongée dans un <i>continuum</i> diélectrique Ω_{ext}	47
5.1	Grandeurs caractéristiques d'une fonction gaussienne.	56
5.2	Spectre d'absorption modèle convolué à partir de bandes de largeur à mi-hauteur fixe.	57
5.3	Spectre d'absorption modèle convolué à partir de bandes de largeur à mi-hauteur variable.	58
5.4	Diagramme explicatif de la procédure d'ajustement d'un spectre UV-visible modèle à l'expérience.	61
5.5	Spectre d'absorption modèle convolué à partir de bandes de largeur à mi-hauteur variable en présence d'une erreur sur l'estimation des positions transitions.	62
5.6	Spectre d'absorption modèle convolué à partir de bandes de largeur à mi-hauteur variable en présence de bandes expérimentales dont la forme est complexe.	63
6.1	Tracés de différents facteurs d'échange en fonction du gradient réduit. La figure 6.1a illustre les comportements asymptotiques du facteur d'échange PBE. La figure 6.1b illustre l'influence des paramètres κ et μ sur le comportement des facteurs d'échange type PBE.	69
6.2	Tracés de la fonction de Fermi 6.2a et de différents facteurs d'échange 6.2b en fonction du gradient réduit de la densité électronique. Les paramètres α et β sont respectivement fixés à 1 et 19.	71
6.3	Influence des paramètres α et β sur la fonctionnelle d'échange revPBE \rightarrow PW91. Les erreurs absolues moyennes (E.A.M) sont exprimées en kcal mol ⁻¹ . Les calculs sont effec- tués avec la fonctionnelle de corrélation revTCA. Le paramètre α est fixé à l'unité sur la figure 6.3b.	72

6.4	Tracés des facteurs d'échange GRAC revPBE \rightarrow PBE et PBEtrans en fonction du gradient réduit de la densité électronique. Les paramètres α et β sont respectivement fixés aux valeurs 1 et 19.	75
6.5	Influence du paramètre β sur les performances des fonctionnelles d'échange type GRAC revPBE \rightarrow PBE et PBEtrans. Les erreurs absolues moyennes (E.A.M) sont exprimées en kcal mol ⁻¹ . Les calculs sont effectués avec la fonctionnelle de corrélation PBE. Le paramètre α est fixé à l'unité.	76
6.6	Influence de la quantité a_0 d'échange Hartree-Fock introduite lors de l'hybridation des fonctionnelles connectées, sur les performances calculées à partir de la base de données G2-148. L'erreur absolue moyenne est exprimée en kcal mol ⁻¹ . La corrélation employée lors du calcul est PBE.	78
7.1	Les fonctionnelles d'échange et corrélation DFT sont choisies comme appartenant à la famille PBE. (7.1a) Influence de l'expression de l'énergie d'échange et corrélation double hybride en fonction du paramètre μ sur la base de données d'énergies d'atomisation AE-6. (7.1b) Influence de l'approche LS1DH en fonction du paramètre μ sur la base de données d'énergies d'atomisation G2-148. Les erreurs absolues moyennes (E.A.M) sont exprimées en kcal mol ⁻¹	91
7.2	Influence du coefficient s_6 sur les performances des fonctionnelles doubles hybrides corrigées pour la dispersion B2PLYP-D et PBE0-DH-D mesurées sur les bases de données S-22, RG-6, ACONF, CYCONF et SCONF. Les erreurs absolues moyennes (E.A.M) sont exprimées en kcal mol ⁻¹	96
7.3	Examen de la surface potentielle de quatres dimère de gaz rare : (7.3a) le dimère de l'hélium, (7.3b) du néon, (7.3c) de l'argon, et (7.3d) du krypton. Dans chacun des cas, la croix noire positionne la distance d'équilibre et l'énergie de référence.	98
8.1	Représentation d'un chromatogramme produit par un détecteur UV-visible à barrettes de diodes.	104
8.2	Représentation des composés SR-126034 et SSR-102842.	107
8.3	Influence de la concentration en soluté sur les spectres d'absorption expérimentaux des composés SR-126034 (8.3a) et SSR-102842 (8.3b). Le solvant utilisé lors de l'expérience est l'éthanol.	108
8.4	Spectre d'absorption expérimental (ligne noire) et spectre convolué (ligne rouge) par une somme de fonctions gaussiennes centrées sur les transitions électroniques (ligne), et dont les largeurs à mi-hauteur ont été ajustées à l'expérience par l'intermédiaire de la procédure détaillée au paragraphe 5.2.	109
8.5	(8.5a) Évolution du facteur d'échelle \mathcal{S}_c en fonction de la concentration en soluté c . (8.5b) Tracés du facteur de réponse UV-visible expérimental et simulé en fonction de la longueur d'onde, le composé i étant choisi comme étant le SSR-102842 et le composé j comme étant le SR-126034.	110
9.1	Représentation de la 9,10-anthraquinone (AQ), et de différents dérivés substitués par des groupements aminos ou hydroxys.	114
9.2	Représentation des énergies relatives totales des différents tautomères impliqués des les deux transferts de protons à l'état fondamental S_0 et l'état excité S_1 . À l'état fondamental, les énergies sont calculées suivant l'approche PCM-(cyclohexane)- ω B97X-D/6-31++(d,p). À l'état excité, les énergies sont calculées dans l'approximation verticale suivant la méthode PCM-(cyclohexane)-TD- ω B97X-D/6-31++(d,p).	115

9.3	Structures de bandes d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ , de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone obtenues suite à la prise en compte du couple vibronique. Les calculs sont menés suivant la méthode PCM-(cyclohexane)-PBE0 sur des bases de Pople de différentes tailles. La structure de bande de référence est calculée grâce à la large base triple- ζ 6-311++(3df, 3pd). Une largeur à mi-hauteur égale à 0,05 eV est utilisée lors de la convolution de fonctions gaussiennes.	118
9.4	Structures de bandes d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ , de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone obtenues suite à la prise en compte du couple vibronique. Les calculs sont menés suivant la méthode PCM-(cyclohexane)-PBE0 sur des bases de Pople de différentes tailles. La structure de bande de référence est calculée grâce à la large base triple- ζ 6-311++(3df, 3pd). Une largeur à mi-hauteur égale à 0,05 eV est utilisée lors de la convolution de fonctions gaussiennes.	119
9.5	(9.5a) Première bande d'absorption expérimentale (courbe noire), théorique obtenue grâce à la méthode PCM-(cyclohexane)- ω B97X-D/6-31++G(d, p) (courbe rouge), et principaux modes de couplages (bâton bleu), de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone. Une largeur à mi-hauteur égale à 0,03 eV est utilisée lors de la convolution de fonctions gaussiennes. (9.5b) Principaux modes de couplage liés aux excitations vibrationnelles entre l'état fondamental et le premier état excité.	121
9.6	Première bande d'absorption expérimentale, et théorique obtenue grâce à la méthode PCM- ω B97X-D/6-31++G(d, p), déplacées sur l'échelle des énergies en prenant le premier maxima comme référence. Les spectres théoriques et expérimentaux sont réalisés dans le méthanol pour le composé 1,2,5,8-tetrahydroxy-AQ (9.6d), et dans le n -pentane pour les autres composés (9.6a, 9.6b et 9.6c). Une largeur à mi-hauteur égale à 0,023 eV est utilisée lors de la convolution de fonctions gaussiennes.	123
9.7	Première bande d'absorption expérimentale (courbe noire), et théorique (courbe rouge) obtenue grâce à la méthode PCM- ω B97X-D/6-31++G(d, p). Les spectres théoriques et expérimentaux sont réalisés dans l'éthanol pour le composé 1,4-di(méthylamine)-AQ (9.7a), et dans le cyclohexane pour les autres composés (9.7b, 9.7c et 9.7d). Une largeur à mi-hauteur égale à 0,05 eV est utilisée lors de la convolution de fonctions gaussiennes.	125
9.8	(9.8a) Représentation des trois fonctions colorimétriques de liées à l'œil dont le champ de vision est fixé à 10°. (9.8b) Diagramme de chromaticité positionnant les couleurs vues par œil dont le champ de vision est fixé à 10°, et éclairées par l'illuminant D ₆₅	127
9.9	Couleurs calculées à partir des massifs d'absorption des systèmes 1,4-di(butylamino)-9,10-anthraquinone (9.9a) et 1,4-di(p -tolylamino)-9,10-anthraquinone (9.9b) grâce à la méthode PCM- ω B97X-D/6-31++G(d, p). L'illuminant D ₆₅ et la norme de l'œil ayant pour champ de vision l'angle 10° sont utilisés.	129
10.1	Représentation de différents régioisomères du seminaphtofluorone (SNAFR). Le type [a] est ici représenté par les SNAFR-1 et SNAFR-4, le type [b] par le SNAFR-3 et le SNAFR-6, et le type [c] par le SNAFR-2 et le SNAFR-5.	132
10.2	Exemple d'équilibre de tautomérisation présenté dans le cas de la forme neutre du régioisomère SNAFR-1. Les deux formes baptisées N_1 et N_2 , se distinguent l'une de l'autre à travers l'échange d'un proton.	133

10.3	Spectres d'absorption UV-visible des six régioisomères du seminaphtofluorone (SNAFR). Les spectres expérimentaux acquis à pH = 4 et pH = 10 sont représentés dans la partie supérieure de chaque encadré. Les « spectres bâtons » correspondent aux transitions verticales calculées pour chaque espèce. La première bande d'absorption résolue par le calcul des transitions vibrationnelles est schématisée pour les espèces N_2 et A des SNAFR-1, SNAFR-2 et SNAFR-3.	137
10.4	Spectres d'émission des six régioisomères du seminaphtofluorone (SNAFR). Les spectres expérimentaux acquis à pH = 4, pH = 5, 5 ou pH = 10 sont représentés dans la partie supérieure de chaque encadré. Les « spectres bâtons » correspondent aux transitions verticales entre le premier état excité S_1 , et l'état fondamental S_0 , et sont calculés pour chaque espèce. La première bande d'émission résolue par le calcul des transitions vibrationnelles est schématisée pour les espèces N_2 et A des SNAFR-1, SNAFR-2 et SNAFR-3.	142
A.1	Influence du paramètre β sur les performances des fonctionnelles d'échange type GRAC revPBE \rightarrow PBE et PBEtrans. Les erreurs absolues moyennes (E.A.M) sont exprimées en kcal mol ⁻¹ . Les calculs sont effectués avec la fonctionnelle de corrélation revTCA. Le paramètre α est fixé à l'unité.	153
A.2	Influence de la quantité a_0 d'échange Hartree-Fock introduite lors de l'hybridation des fonctionnelles connectées, sur les performances calculées à partir de la base de données G2-148. L'erreur absolue moyenne est exprimée en kcal mol ⁻¹ . La corrélation employée lors du calcul est revTCA.	153

Liste des tableaux

6.1	Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (<i>max.</i>) calculées à partir des bases de données G2-148, NCB-31, HB-10 et DBH-24, avec la corrélation revTCA. Les paramètres α et β sont respectivement fixés à 1 et 19. Les erreurs sont exprimées en kcal mol ⁻¹	74
6.2	Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (<i>max.</i>) calculées à partir des bases de données G2-148, NCB-31, HB-10 et DBH-24, avec la corrélation PBE. Les paramètres α et β sont respectivement fixés à 1 et 19. Les erreurs sont exprimées en kcal mol ⁻¹	77
7.1	Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (<i>max.</i>) calculées à partir des bases de données G3-223, NCB-31, S-22, HTBH-38 et NHTBH-38. Les erreurs sont exprimées en kcal mol ⁻¹	86
7.2	Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (<i>max.</i>) calculées à partir des bases de données G2-148, NCB-31, HB-10 et DBH-24. Les erreurs sont exprimées en kcal mol ⁻¹	92
7.3	Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (<i>max.</i>) calculées à partir des bases de données S-22, RG-6, ACONF, SCONF et CYCONF. Les erreurs sont exprimées en kcal mol ⁻¹	94
7.4	Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (<i>max.</i>) calculées à partir des bases de données S-22, RG-6, ACONF, SCONF et CYCONF. Le paramètre s_6 est fixé à la valeur 0, 55 pour B2PLYP-D, et 0, 47 pour PBE0-DH-D. Les erreurs sont exprimées en kcal mol ⁻¹	97
7.5	Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (<i>max.</i>) calculées à partir des bases de données G2-148, NCB-31, HB-10 et DBH-24. Les erreurs sont exprimées en kcal mol ⁻¹	99
10.1	Propriétés thermodynamiques des six régioisomères du SNAFR. Tous les calculs sont effectués grâce à la fonctionnelle PBE0 et à la base double- ζ 6-31+(p, d). Les enthalpies libres sont exprimées en kcal mol ⁻¹	134
10.2	Propriétés thermodynamiques à l'état excité, des six régioisomères du SNAFR. Tous les calculs sont effectués grâce à la fonctionnelle PBE0 et à la base double- ζ 6-31+(p, d). . .	140
A.1	Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (<i>max.</i>) calculées à partir des bases de données G2-148, NCB-31, HB-10 et DBH-24, avec la corrélation revTCA. Les paramètres α et β sont respectivement fixés à 1 et 19. Les erreurs sont exprimées en kcal mol ⁻¹	152

Introduction générale

L'industrie chimique rayonne à travers le monde, touchant non seulement les infrastructures de grande échelle, mais également le quotidien de tout un chacun. Qu'il soit émergent, en développement ou industrialisé, chaque pays s'est doté de sociétés fondées sur la chimie, et est capable de produire des composés organiques ou inorganiques à des échelles allant de quelques kilogrammes à plusieurs milliers de tonnes par an. La dimension de certains procédés tels que la pétrochimie en demeure presque incroyable, transformant au quotidien une dizaine de millions de mètres cubes de pétrole brut à l'usage des transports — essences, gazole, kérosènes, par exemple —, ou destinés aux manufactures portées sur la chimie fine.

Avec un chiffre d'affaires estimé à près de 86,7 milliards d'euros¹ en 2011, l'industrie chimique française est le troisième grand pôle industriel du pays, classé juste derrière l'automobile et la métallurgie. Sa progression moyenne s'élève à plus de 11,1 % par rapport à l'année 2010, démontrant l'impact d'un tel secteur d'activité sur l'économie mondiale. En cumul sur l'année 2011, les exportations partagées entre la chimie minérale, la chimie organique, la parachimie, et les savons, parfums et produits d'entretien, ont augmenté de 9,8 % en valeur pour s'établir à 53,7 milliards d'euros, tandis que les importations sont en hausse de 12,4 % à 49,3 milliards d'euros. La balance commerciale, certes toujours positive, s'est toutefois dégradée à 4,4 milliards d'euros contre 5 milliards en 2010.

Ces volumes financiers particulièrement importants sont engendrés par des quantités considérables de produits manufacturés. À titre d'exemple, la synthèse énantiosélective du menthol [1], développée par l'équipe du Professeur Ryoji Noyori², permet chaque année à Takasago International Corporation, de produire trois milles tonnes de ce composé avec un excès énantiomérique de l'ordre de 94 % [2]. L'indigo [3, 4], l'un des colorants les plus anciens et les plus connus, honoré par la naissance des *blue-jeans* dans les années 60 [5], est principalement synthétisé par la société BASF avec un volume avoisinant les dix-sept mille tonnes, soit 40 % de la production mondiale [6]. L'industrie pharmaceutique se tient également à la hauteur avec des médicaments et des produits de soins distribués à grande échelle à travers le monde pour satisfaire les besoins des populations. L'une des grandes révolutions de la vie moderne est l'espoir de voir les hommes survivre aux maladies grâce à un traitement conçu spécifiquement pour chaque maladie. Le bisulfate de clopidogrel [7, 8], commercialisé en tant qu'antagrégant plaquettaire sous la marque Plavix® par Sanofi, a été prescrit à plus de cent-quinze millions de patients depuis 1998³ dans le cas de traitements de la prévention secondaire des événements liés à l'athérombose. D'autres principes actifs tels que le citrate de sildenafil, commercialisé par Pfizer sous la célèbre étiquette Viagra® et produit à quarante-cinq tonnes par an en 1998, démontrent également les succès inégalés de l'industrie pharmaceutique [2]. Du secteur alimentaire au domaine de la santé, en

1. Industrie chimique y compris chimie fine pharmaceutique. Sources : SESSI/INSEE, Ministère de la Recherche, Douanes, exploitation UIC.

2. Travaux primés au Nobel de chimie en 2001.

3. Chiffres exposés par Sanofi.

passant par l'industrie des colorants et des pigments, la chimie est omniprésente dans le quotidien de l'être humain du XXI^e siècle.

Certains secteurs tels que l'industrie agroalimentaire ou l'industrie pharmaceutique nécessitent des mesures particulièrement drastiques en matière de contrôle des produits finis. L'agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM), ou son pendant américain l'agence fédérale américaine des produits alimentaires et médicamenteux (FDA), évaluent les risques sanitaires présentés par les médicaments ou les produits destinés à l'homme, attribuant ou non leurs avais lors de la commercialisation des produits. Ces organismes sont ainsi extrêmement attentifs aux effets néfastes causés par les principes actifs, ainsi que par les impuretés formées lors de leurs synthèses. Leur pureté est d'ailleurs actuellement déterminée par chromatographie liquide haute performance (HPLC), couplée à un détecteur à barrettes de diodes. Les impuretés ou substances apparentées sont identifiées par leur temps de rétention, leur spectre UV-visible puis leur spectre de masse, permettant de proposer des structures hypothétiques des dits constituants. Ils sont alors isolés, ou même synthétisés de façon à valider leur structure, et mesurer leur coefficient d'absorption molaire. Ce dernier permet alors de déterminer leurs titres en les comparant au coefficient d'absorption molaire d'un dit composé de référence — généralement la cible elle-même —, et d'établir s'il est nécessaire de faire des études toxicologiques pour compléter le dossier destiné aux autorités réglementaires.

Malheureusement l'isolement des impuretés n'est pas toujours chose évidente, ces indésirables composés étant souvent présents en de trop faibles quantités. De longues voies de synthèse, coûteuses pour le développement du produit fini, sont alors envisagées dans le but d'établir des étalons, et de connaître leur réponse UV-visible. Cet indéniable obstacle s'étale sur des échelles de temps allant de quelques semaines à plusieurs mois, se reproduisant à chacune des étapes de synthèse, et freinant considérablement la progression d'une telle entreprise. La simulation pourrait cependant remédier à de tels problèmes, non en se substituant complètement à l'expérience, mais en complétant cette dernière, apportant des informations utiles et nécessaires sur des échelles réduites de temps. Le développement de la cible pourrait ainsi continuer en l'attente des résultats apportés par les analystes.

Cette approche innovante fut déjà employée par le passé au sein de Sanofi, sous l'initiative du Docteur Bertrand Castro. L'étape de déprotection d'un tetrasaccharide benzylé posant de nombreux problèmes aux chimistes chargés de l'analyse, le Dr. B. Castro proposa l'utilisation de la méthode de simulation semi-empirique ZINDO [9] afin d'attribuer à chacun des composés formés, le spectre UV-visible correspondant. Alors peu commune dans l'industrie pharmaceutique, cette façon de raisonner leur permet de continuer le développement de la cible en attendant d'obtenir des preuves expérimentales.

Dans ce contexte, Sanofi souhaiterait approfondir des approches similaires, approches visant non seulement la quantification d'espèces chimiques, mais aussi la résolution à l'image de l'expérience, des spectres d'absorption UV-visible d'absorption ou de fluorescence.

Cet objectif ne pourrait ainsi se réaliser sans l'utilisation de méthodes de simulation à la fois modernes, fiables, et robustes à toute épreuve. Les voies semi-empiriques, donnant rapidement accès à des résultats, sont beaucoup trop paramétrées, et aujourd'hui loin d'être optimales en terme de précision. La miniaturisation de l'informatique, de même que l'évolution constante de ses performances, et leurs mises à disposition auprès de la communauté des chimistes, permet à l'heure actuelle d'aborder aisément des calculs dits *ab initio*, basés sur des approches non-paramétrées et purement quantiques. À ce sujet, les méthodes basées sur la fonction d'onde électronique [10], type post-Hartree-Fock, multi-configurationnelles, multi-références ou clusters couplés seraient bien trop « dispendieuses » pour étudier des composés dont le poids moléculaire peut atteindre 500 g mol^{-1} , d'après les règles de Lipinski [11, 12]. Les méthodes basées sur la

densité électronique [13] sont par contre particulièrement bien adaptées à ce type de problème, alliant à la fois la vitesse en terme de temps de calcul, et la précision.

En ce sens, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), et son pendant pour les états excités, la Théorie de la Fonctionnelle Dépendant du Temps (TD-DFT) sont particulièrement adéquates pour étudier le type de systèmes chimiques candidats. La première partie de cette étude évoquera par conséquent quelques-uns des fondements théoriques de ces deux méthodes, ainsi que leurs principes respectifs. La modélisation des propriétés UV-visibles ne pourrait cependant être complète sans la prise en compte des effets de solvant, environnement indissociable de la plupart des expériences de spectroscopie en chimie organique et chimie analytique. Les fondements de différents modèles de solvation, avec leurs avantages comme leurs inconvénients, seront donc également évoqués. La seconde partie de cette étude s'attardera quant à elle sur les différents modèles basés sur la DFT et la TD-DFT, et développés durant ces recherches. Si le premier modèle s'attache à la reconstruction d'un spectre d'absorption UV-visible à partir de données issues du calcul TD-DFT, les suivants s'attaquent au socle, et sont principalement focalisés sur l'amélioration des performances et de la précision de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En outre, ces travaux ne pourraient être complet sans quelques applications de ces modèles développés. La troisième partie de cette étude s'y consacre, évoquant dans un premier temps l'utilisation de la simulation appliquée à la quantification d'espèces chimiques, puis s'attachant aux résultats surprenants de par leur précision, apportés par des approches de constructions *ab initio* de spectres d'absorption UV-visible ou de fluorescence.

Suivant scrupuleusement de telles considérations, cette étude détaille l'introduction de la chimie théorique dans le monde de l'industrie chimique.

Première partie

Au cœur de la théorie

Chapitre 1

Introduction à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Sommaire

1.1	L'équation de Schrödinger	8
1.1.1	Les débuts	8
1.1.2	Application aux systèmes chimiques	8
1.2	Utilisation de la densité électronique	10
1.2.1	Matrices de densité	10
1.2.2	Opérateurs orbitaux et densité électronique	11
1.3	Correspondance entre état fondamental et densité électronique	12
1.3.1	Unicité du potentiel externe	12
1.3.2	Principe variationnel appliqué à la densité électronique	12
1.4	L'approche Kohn-Sham	13
1.4.1	Système des électrons non-interagissants	13
1.4.2	Relation entre système réel et système des électrons non-interagissants	14
1.4.3	Mise en œuvre de l'approche Kohn-Sham	15
1.4.4	Notion d'orbitale de spin polarisé	16
1.4.5	La méthode du champ auto-cohérent (SCF)	16
1.4.6	Les bases d'orbitales atomiques	18
1.5	Les fonctionnelles d'échange et corrélation	18
1.5.1	Le modèle du gaz uniforme	18
1.5.2	Le modèle du gaz uniforme tenant compte de la polarisation de spin	19
1.5.3	Inhomogénéité du nuage électronique	20
1.5.4	Connexion adiabatique et fonctionnelles hybrides	21
1.5.5	Évolution des fonctionnelles d'échange et corrélation	22

Les méthodes *ab initio* cherchent à prédire les propriétés électroniques des molécules par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [13] est une reformulation du problème quantique à N corps, en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour l'étude de la structure électronique à l'état fondamental.

1.1 L'équation de Schrödinger

1.1.1 Les débuts

Inspiré par les travaux de Louis de Broglie mettant en évidence la dualité onde-corpuscule [14], c'est en 1925 qu'Erwin Schrödinger postula l'équation [15] portant encore aujourd'hui son nom. L'idée nouvelle de ses recherches résidait dans la construction d'une équation d'onde non relativiste capable de régir le comportement d'une particule placée dans un champ potentiel $V(\mathbf{r})$. La particule était alors décrite par une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ dont la propagation dans le temps suivait :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1)$$

avec m la masse de la particule et \hbar la constante réduite de Planck.

Cherchant des solutions sous forme d'ondes stationnaires, c'est-à-dire des solutions de la forme $\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})\phi(t)$, pour un champ potentiel indépendant du temps, l'équation aux dérivées partielles (1.1) se simplifie et devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

Le système (1.1) prend la forme d'une équation aux valeurs propres (1.2) résoluble pour des conditions aux limites données. On note ε l'énergie de la particule associée au vecteur propre $\varphi(\mathbf{r})$. On appelle hamiltonien (1.3) l'opérateur décrivant le système.

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

1.1.2 Application aux systèmes chimiques

Dans toute la suite et pour plus de clarté, les équations de la mécanique quantique sont données en utilisant les unités atomiques⁴, et les énergies sont par conséquent exprimées en hartree⁵. La totalité des systèmes chimiques décrits dans cette étude seront traités dans l'approximation non relativiste.

Appliquée à un système chimique moléculaire isolé construit sur la base de N électrons et de N_n noyaux, le hamiltonien (1.3) prend la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.4)$$

où \hat{T} est l'opérateur énergie cinétique (1.5) appliqué aux N électrons, et aux N_n noyaux du système. Cet opérateur est dit symétrique vis-à-vis de la fonction d'onde, et décrit les mouvements des électrons et des noyaux tels que :

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \hat{T}_e + \hat{T}_n \\ &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}_i}\right) + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}_\alpha}\right) \end{aligned} \quad (1.5)$$

4. Unités atomiques : la constante réduite de Planck $\hbar = 1$, la masse m_e de l'électron $m_e = 1$, et la charge e de l'électron $e = 1$.

5. 1 Ha = 27,2113845 eV.

\hat{V}_{nn} est l'opérateur de répulsion noyau-noyau :

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^{N_n-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^{N_n} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} \quad (1.6)$$

avec Z_α et Z_β , les charges respectives associées aux noyaux α et β , et $|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|$, la distance entre ces deux noyaux.

\hat{V}_{ne} est l'opérateur d'attraction électron-noyau (1.7). Cet opérateur est lui aussi symétrique vis-à-vis de la fonction d'onde, et décrit l'interaction entre un électron et les N_n noyaux :

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (1.7)$$

où $v(\mathbf{r}_i)$ est le potentiel externe exercé par le noyau α , de charge Z_α , et subi par l'électron i . Il s'exprime tel que :

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha|} \quad (1.8)$$

avec $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha|$, la distance entre l'électron i et le noyau α .

\hat{V}_{ee} est l'opérateur de répulsion électron-électron (1.9). Il est également symétrique vis-à-vis de la fonction d'onde, et décrit l'interaction entre deux électrons en mouvement :

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.9)$$

avec $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ la distance entre les électrons i et j .

La masse d'un nucléon étant environ $1,8 \times 10^3$ fois plus importante que celle de l'électron, l'approximation de Born-Oppenheimer [16] suppose que le mouvement des noyaux et celui des électrons sont découplés. Les noyaux sont par conséquent supposés fixes par rapport aux électrons. Il résulte de cette approximation que l'opérateur énergie cinétique \hat{T}_n appliqué aux noyaux est l'opérateur nul, et que l'opérateur de répulsion noyau-noyau \hat{V}_{nn} est un opérateur constant. Par la suite, tous les raisonnements de cette étude prennent en compte l'approximation de Born-Oppenheimer.

Le système chimique étant posé et traduit sous forme mathématique, les solutions de l'équation aux valeurs propres (1.10) sont recherchées sous la forme d'une fonction d'onde polyélectronique, notée $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ et de l'énergie E qui lui est associée. Chaque variable $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$ pour $i \in [1, N]$, fait à la fois référence à la coordonnée spatiale \mathbf{r}_i de l'électron i , ainsi qu'à sa coordonnée de spin s_i . L'équation aux valeurs propres prend alors la forme :

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad (1.10)$$

L'électron faisant partie de la famille des fermions, il obéit au principe d'exclusion de Pauli. Une contrainte supplémentaire est donc imposée aux solutions : l'antisymétrie de la fonction d'onde. La permutation de deux électrons i et j donne alors :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1.11)$$

Afin d'appliquer cette antisymétrie à la fonction d'onde polyélectronique Ψ , Slater [17] proposa de développer cette dernière comme étant le déterminant de fonctions d'ondes monoélectroniques ψ_i orthonormales entre elles :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.12)$$

La fonction d'onde doit également respecter des conditions aux limites finies (1.13) pour des valeurs infinies de ses variables $\{\mathbf{x}_i\}_{i \in [1, N]}$:

$$\forall i \in [1, N] \quad \lim_{\mathbf{r}_i \rightarrow \pm\infty} \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{r}_i s_i, \dots, \mathbf{x}_N) = 0 \quad (1.13)$$

Aucune solution analytique n'existe pour résoudre ce système à N corps ($N > 1$), cependant de nombreuses méthodes directement basées sur la fonction d'onde ou la densité électronique ont été pensées et implémentées afin d'en approcher la résolution. Ce chapitre se focalisera principalement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et sur l'utilisation de la densité électronique pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

1.2 Utilisation de la densité électronique

1.2.1 Matrices de densité

La fonction d'onde Ψ à N électrons, solution de l'équation aux valeurs propres (1.10), n'a vraisemblablement pas de sens physique. Par contre, le carré de sa norme prend sens et représente la densité de probabilité $d\mathcal{P}_i$ de trouver l'électron i de spin s_i dans un volume $d\mathbf{r}_i$. Cette probabilité s'écrit :

$$d\mathcal{P}_i = \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{r}_i \quad (1.14)$$

Cette quantité peut ainsi être généralisée et exploitée pour résoudre l'équation de Schrödinger (1.10). On définit alors les variables \mathbf{x}_i et \mathbf{x}'_i telles que pour tout $i \in [1, N]$, $\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i s_i$ et $\mathbf{x}'_i = \mathbf{r}'_i s_i$. On définit également la matrice de densité d'ordre N , notée γ_N telle que :

$$\gamma_N(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N, \mathbf{x}'_1 \dots \mathbf{x}'_N) = \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) \quad (1.15)$$

Comme l'est la fonction d'onde, la matrice de densité est antisymétrique et par définition, définie positive. En découle de l'expression (1.15), la matrice de densité réduite d'ordre p , notée γ_p :

$$\gamma_p(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_p, \mathbf{x}'_1 \dots \mathbf{x}'_p) = \binom{N}{p} \int_{\mathbf{x}_{p+1}} \dots \int_{\mathbf{x}_N} \gamma_N(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N, \mathbf{x}'_1 \dots \mathbf{x}'_N) d\mathbf{x}_{p+1} \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.16)$$

Les opérateurs (1.5 à 1.9) n'agissant pas sur les fonctions de spins, il est souhaitable de définir une nouvelle matrice de densité réduite ne prenant pas en compte ces composantes. Cette nouvelle matrice est notée ρ_p , et s'obtient après intégration des p variables de spins de γ_p :

$$\rho_p(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_p, \mathbf{r}'_1 \dots \mathbf{r}'_p) = \int_{s_1} \dots \int_{s_p} \gamma_p(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_p, \mathbf{x}'_1 \dots \mathbf{x}'_p) ds_1 \dots ds_p \quad (1.17)$$

1.2.2 Opérateurs orbitaux et densité électronique

L'opérateur énergie cinétique (1.5) et l'opérateur attraction électron-noyau (1.7) étant symétriques vis-à-vis de la fonction d'onde, et décrivant uniquement des interactions à un électron, l'équation (1.17) se simplifie pour donner la densité électronique ρ à un électron :

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}_1) &= \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \\ &= \int_{s_1} \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) ds_1\end{aligned}\quad (1.18)$$

De même, l'opérateur décrivant la répulsion électron-électron (1.9) étant symétrique vis-à-vis de la fonction d'onde, et mettant en scène le mouvement couplé de deux électrons, la densité réduite à deux électrons ρ^\dagger sera définie telle que :

$$\begin{aligned}\rho^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \rho_2(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \\ &= \int_{s_1} \int_{s_2} \gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_2) ds_1 ds_2\end{aligned}\quad (1.19)$$

La quantité ρ^\dagger comme décrite dans l'équation (1.19) fait référence à une densité électronique décrite par deux électrons. Cette quantité peut physiquement être interprétée comme le produit de deux densités monoélectroniques ρ , additionné d'un reste. Chacune de ces densités est engendrée par un seul électron, et leur produit reflète l'interaction entre deux nuages monoélectroniques :

$$\rho^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) [1 + h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \quad (1.20)$$

Est alors mise en évidence la quantité ρ_{xc} , que Slater baptisa « trou d'échange et corrélation » [18], et qu'il définit comme étant :

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.21)$$

En conséquence à cela, l'énergie cinétique T d'un système d'électrons interagissants entre eux peut être vue comme une fonctionnelle de la densité ρ telle que :

$$T[\rho] = -\frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} \Delta_{\mathbf{r}'} \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.22)$$

De même pour l'énergie d'attraction électron-noyau V_{ne} :

$$V_{ne}[\rho] = \int_{\mathbf{r}} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.23)$$

et pour l'énergie de répulsion électron-électron V_{ee} :

$$V_{ee}[\rho^\dagger] = \int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} \frac{\rho^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.24)$$

La substitution des expressions (1.20) et (1.21) dans (1.24) donne :

$$V_{ee}[\rho] = \underbrace{\frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}_{J[\rho]} + \underbrace{\frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}_{E_h[\rho]} \quad (1.25)$$

où J représente l'énergie d'interaction coulombienne classique, tandis que E_h représente l'énergie calculée à partir des interactions non classiques à deux électrons.

1.3 Correspondance entre état fondamental et densité électronique

En 1964, Hohenberg et Kohn proposèrent deux théorèmes fondamentaux [19] qui légitimèrent l'emploi de la densité électronique en tant que variable pour résoudre l'équation aux valeurs propres (1.10). Ces deux théorèmes donnèrent en soi naissance à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.3.1 Unicité du potentiel externe

Dans le cas d'un état fondamental non dégénéré, le premier théorème de Hohenberg et Kohn [19] énonce la capacité de la densité électronique ρ à déterminer l'unicité du potentiel externe v qui lui est associé. La preuve de ce théorème s'effectue par l'absurde.

On suppose pour cela l'existence de deux potentiels externes v et v' , respectivement associés aux hamiltoniens $\hat{\mathcal{H}}$ et $\hat{\mathcal{H}}'$. La résolution de l'équation aux valeurs propres (1.10) pour chaque hamiltonien conduit aux obtentions respectives de deux fonctions d'ondes normalisées Ψ et Ψ' , et des deux valeurs propres E et E' qui leur sont associées. Il en découle l'inégalité suivante :

$$\begin{aligned} E' < \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' - \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle \\ &= E + \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.26)$$

qui lorsque les quantités primées et non primées sont interverties donne :

$$E < E' + \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (1.27)$$

La somme terme à terme des inégalités (1.26) et (1.27) entraîne alors à la contradiction suivante :

$$E' + E < E + E' \quad (1.28)$$

et démontre par conséquent l'unicité du potentiel externe v .

La densité électronique ρ détermine donc entièrement le système, et quantifie même son nombre N d'électrons :

$$\int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.29)$$

1.3.2 Principe variationnel appliqué à la densité électronique

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [19] démontre l'application du principe variationnel à la densité électronique.

La fonction d'onde Ψ étant une fonction de la densité ρ , l'énergie cinétique et la répulsion électron-électron peuvent être décrites comme une fonctionnelle universelle F_{HK} de la densité :

$$\begin{aligned} F_{\text{HK}}[\rho] &= \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\ &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] \end{aligned} \quad (1.30)$$

Il en découle l'expression E_v de l'énergie variationnelle d'un système à N électrons en fonction de la densité :

$$E_v[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.31)$$

Soit $\tilde{\Psi}$, une fonction d'onde polyélectronique. Le principe variationnel assure l'existence d'un minimum énergétique lorsque $\tilde{\Psi}$ tend vers Ψ tel que :

$$E = \min_{\tilde{\Psi} \rightarrow \Psi} E_v[\tilde{\Psi}] \quad (1.32)$$

On en déduit donc :

$$\begin{aligned} E_v[\tilde{\Psi}] &\geq E_v[\Psi] \\ \langle \tilde{\Psi} | \mathcal{H} | \tilde{\Psi} \rangle &\geq \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \\ F_{\text{HK}}[\tilde{\rho}] + \int_{\mathbf{r}} \tilde{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} &\geq F_{\text{HK}}[\rho] + \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ E_v[\tilde{\rho}] &\geq E_v[\rho] \end{aligned} \quad (1.33)$$

Par conséquent, la connaissance de la seule fonctionnelle universelle F_{HK} et de la densité électronique du système permet de calculer par minimisation, l'énergie fondamentale du système soumis au potentiel externe v .

1.4 L'approche Kohn-Sham

L'approche rigoureuse et exacte développée par Hohenberg et Kohn [19] pour résoudre l'équation de Schrödinger (1.10) par l'intermédiaire de la densité électronique pose à ce point-là un problème d'implémentation. Et pour cause, l'expression de l'énergie cinétique (1.22) pour un système de N électrons interagissants entre eux reste impraticable du point de vue calculatoire. Dans l'optique de rendre la DFT praticable, Kohn et Sham imaginèrent en 1965 [20], une approche indirecte consistant à introduire la fonction d'onde dans la résolution du système.

1.4.1 Système des électrons non-interagissants

Cette approche met en évidence un système dit « effectif » mettant en jeu des électrons non-interagissants entre eux. La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (1.30) devient alors :

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T_{\text{eff}}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.34)$$

où T_{eff} représente l'énergie cinétique du système effectif, et E_{xc} l'énergie d'échange et corrélation. Cette dernière se comporte comme un « reste » rassemblant une part d'énergie cinétique et la part non classique $E_h[\rho]$ (1.25) de l'énergie de répulsion électron-électron. En prenant en compte la définition originelle de la fonctionnelle universelle (1.30), l'expression de l'énergie d'échange et corrélation devient :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{\text{eff}}[\rho] + \underbrace{V_{ee}[\rho] - J[\rho]}_{E_h[\rho]} \quad (1.35)$$

L'énergie d'échange et corrélation fait effectivement le lien entre le système réel et le système effectif. Aucune expression analytique exacte n'existe pour quantifier cette énergie, toutefois le lien entre les deux systèmes s'établit à travers le formalisme de la connexion adiabatique.

1.4.2 Relation entre système réel et système des électrons non-interagissants

La relation entre le système réel et le système des électrons non-interagissants naît du formalisme de la connexion adiabatique [21, 22]. On écrit alors la fonctionnelle universelle F_{HK}^λ comme fonction d'un paramètre $\lambda \in [0, 1]$ tel que :

$$\begin{aligned} F_{\text{HK}}^\lambda[\rho] &= \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi^\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle \end{aligned} \quad (1.36)$$

En analysant les conditions des limites de ce paramètre, on se rend compte que lorsque λ est égal à l'unité, le système décrit est le système réel (1.30) :

$$\begin{aligned} F_{\text{HK}}^1[\rho] &= \langle \Psi^1 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^1 \rangle \\ &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] \end{aligned} \quad (1.37)$$

tandis que lorsque λ est nul, le système décrit est le système effectif :

$$\begin{aligned} F_{\text{HK}}^0[\rho] &= \langle \Psi^0 | \hat{T} | \Psi^0 \rangle \\ &= T_{\text{eff}}[\rho] \end{aligned} \quad (1.38)$$

Il est donc possible de réécrire l'énergie d'échange et corrélation (1.35) telle que :

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= F_{\text{HK}}^1[\rho] - F_{\text{HK}}^0[\rho] - J[\rho] \\ &= \int_0^1 \frac{\partial F_{\text{HK}}^\lambda[\rho]}{\partial \lambda} - J[\rho] d\lambda \end{aligned} \quad (1.39)$$

avec la mise en évidence de l'énergie potentielle d'échange et corrélation U_{xc}^λ dépendant de λ [23] :

$$U_{xc}^\lambda[\rho] = \frac{\partial F_{\text{HK}}^\lambda[\rho]}{\partial \lambda} - J[\rho] \quad (1.40)$$

La dérivée de l'expression (1.36) par rapport au paramètre λ donne alors :

$$\frac{\partial F_{\text{HK}}^\lambda[\rho]}{\partial \lambda} = \langle \Psi^\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle \quad (1.41)$$

On retrouve à ce point-là que l'énergie d'échange et corrélation n'est autre que l'énergie moyenne du trou d'échange et corrélation \bar{E}_h :

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \int_0^1 \langle \Psi^\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle d\lambda - J[\rho] \\ &= \bar{E}_h[\rho] \end{aligned} \quad (1.42)$$

1.4.3 Mise en œuvre de l'approche Kohn-Sham

Kohn et Sham s'inspirent ici des mêmes mécanismes que ceux mis au point pour résoudre les systèmes régis par les hamiltoniens Hartree-Fock [10], en faisant disparaître les problèmes de résolution engendrés par l'énergie cinétique réelle. La mise en œuvre de cette approche consiste à résoudre les N équations aux valeurs propres du système des électrons non-interagissants. Ce système se caractérise par le hamiltonien :

$$\hat{h}_{\text{eff}} = \hat{t}_{\text{eff}} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (1.43)$$

dans lequel l'opérateur énergie cinétique \hat{t}_{eff} s'exprime tel que :

$$\hat{t}_{\text{eff}} = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} \quad (1.44)$$

et l'opérateur potentiel effectif v_{eff} s'écrit :

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int_{\mathbf{r}'} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.45)$$

où v_{xc} définit le potentiel d'échange et corrélation.

Un ensemble de N fonctions d'ondes monoélectroniques $\{\psi_i\}_{i \in [1, N]}$ issu de l'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, ou *linear combination of atomic orbitals* (LCAO) est alors choisi. Chaque orbitale Kohn-Sham ψ_i respecte la propriété d'orthonormalisation :

$$\forall \{i, j\} \in [1, N]^2 \quad \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.46)$$

et est choisie comme vecteur propre de l'hamiltonien effectif (1.43) tel que :

$$\hat{h}_{\text{eff}}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (1.47)$$

et permet de calculer les N valeurs propres ε_i .

En multipliant l'équation (1.47) par ψ_i^* et en intégrant sur les variables d'espace, les N valeurs d'énergies ε_i associées aux orbitales Kohn-Sham ψ_i sont obtenues telles que :

$$\varepsilon_i \equiv \varepsilon_{ii} = \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | v(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | \int_{\mathbf{r}'} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | v_{xc}(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle \quad (1.48)$$

La somme de l'égalité (1.48) sur les N valeurs de i donne alors :

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = T_{\text{eff}}[\rho] + \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + 2J[\rho] + \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.49)$$

De la même façon que dans un calcul Hartree-Fock [10], on appelle E_{KS} l'énergie Kohn-Sham du système d'électrons non-interagissants qui se définit telle que :

$$E_{\text{KS}}[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - J[\rho] \quad (1.50)$$

Les expressions (1.49) et (1.50) permettent de déduire que :

$$T_{\text{eff}}[\rho] + J[\rho] = E_{\text{KS}}[\rho] - \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.51)$$

Les expressions (1.34) et (1.51) permettent de reconstruire l'expression de la fonctionnelle universelle F_{HK} :

$$F_{\text{HK}}[\rho] = E_{\text{KS}}[\rho] - \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (1.52)$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [19], ou théorème variationnel donne l'énergie électronique totale du système $E[\rho]$ comme étant égale à la somme de l'énergie issue de la fonctionnelle universelle et de l'énergie d'attraction noyau-électron.

$$E[\rho] = E_{\text{KS}}[\rho] - \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (1.53)$$

L'énergie électronique totale du système (1.53) se base ainsi sur l'énergie cinétique du système modèle des électrons non-interagissants entre eux et permet ainsi l'applicabilité de la DFT.

1.4.4 Notion d'orbitale de spin polarisé

Aucun opérateur de spin n'intervient dans l'expression du hamiltonien effectif (1.43), les valeurs propres ε_i sont donc doublement dégénérées. Deux fonctions d'ondes solutions ψ_i et ψ_j possèdent donc la même partie spatiale $\varphi_i = \varphi_j$. Ces deux fonctions d'onde sont toutefois différenciées par la fonction de spin α ou de spin β et s'écrivent :

$$\begin{cases} \psi_i(\mathbf{x}) = \varphi_i(\mathbf{r})\alpha(s) \\ \psi_j(\mathbf{x}) = \varphi_j(\mathbf{r})\beta(s) \end{cases} \quad (1.54)$$

La densité électronique ρ se déduit alors de la partie spatiale des orbitales Kohn-Sham telle que :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.55)$$

Les densités électroniques associées aux spins α et β vérifient donc la relation :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (1.56)$$

Dans le cas particulier d'un nombre pair d'électrons, il est également possible de déduire :

$$\sigma \in \{\alpha, \beta\}, \quad \rho^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}) \quad (1.57)$$

1.4.5 La méthode du champ auto-cohérent (SCF)

La DFT étant une méthode variationnelle, les équations de Kohn et Sham sont résolues en pratique en utilisant la méthode du champ auto-cohérent, ou *self-consistent field* (SCF) (FIG. 1.1). La procédure de calcul commence par l'obtention d'une densité initiale notée ρ_0 , calculée communément par l'intermédiaire de la fonctionnelle de Harris [24]. Cette dernière permet d'approximer l'énergie DFT de manière non variationnelle et donc de calculer la densité électronique initiale.

Cette densité permet ensuite de calculer le potentiel effectif v_{eff} de l'équation de Kohn-Sham (1.47) :

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int_{\mathbf{r}'} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.58)$$

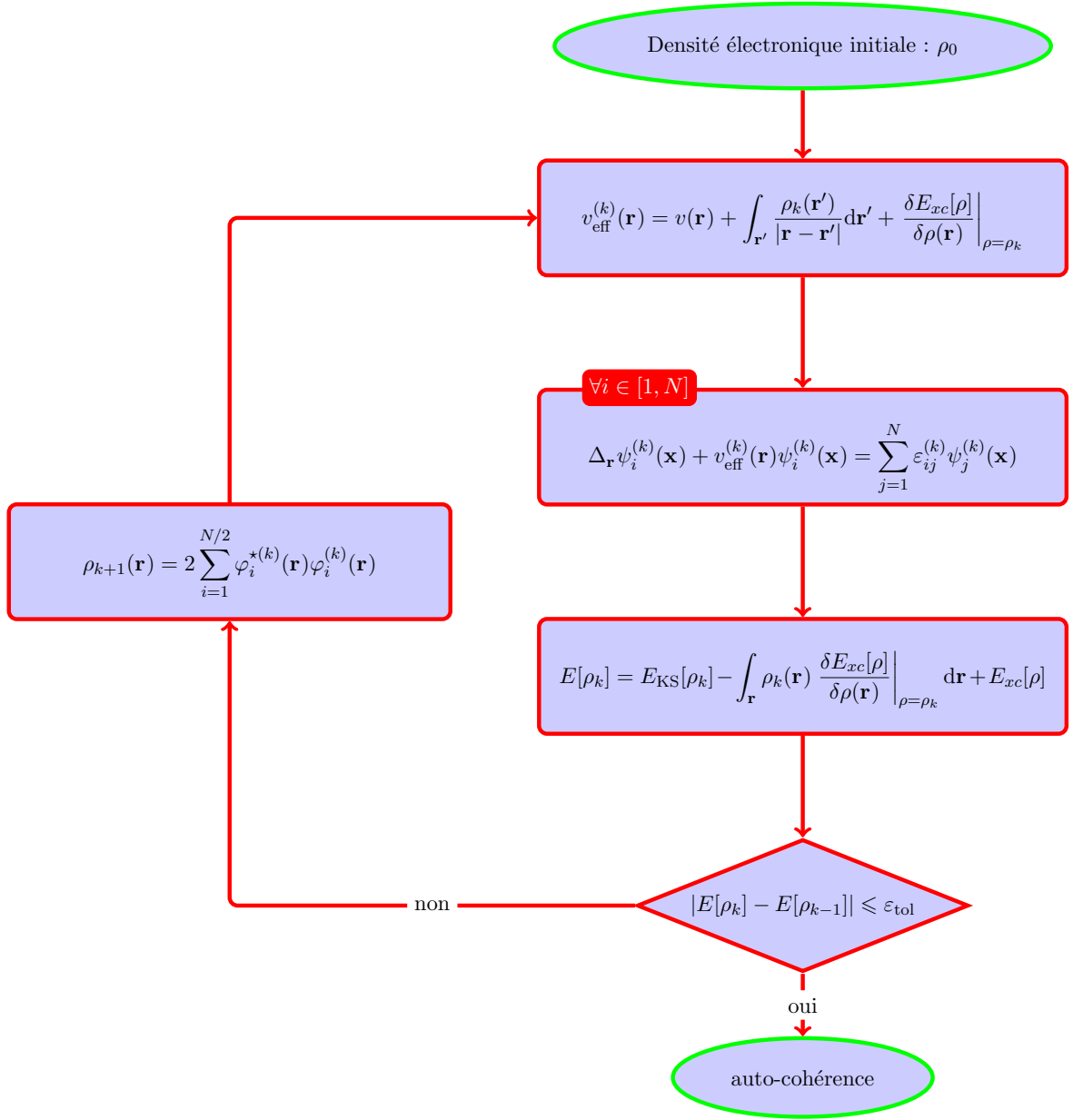


FIGURE 1.1 – Schéma explicatif de la procédure de champ auto-cohérent.

puis de résoudre les N équations aux valeurs propres par diagonalisation :

$$\hat{h}_{\text{eff}} \psi_i = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j \quad (1.59)$$

L'énergie électronique totale du système $E[\rho]$ est alors obtenue à partir de l'équation (1.53). La nouvelle densité électronique engendrée (1.55) est alors calculée à partir des orbitales Kohn-Sham, et est ensuite réutilisée pour calculer le nouveau potentiel efficace (1.58). En pratique, on s'attache à ce que l'énergie totale ne varie plus à un seuil de tolérance près de ε_{tol} , et on appelle ceci atteindre l'auto-cohérence en k cycles (1.1).

1.4.6 Les bases d'orbitales atomiques

Avec l'ambition d'étendre les calculs quantiques aux molécules, Roothaan [25] choisit de développer les calculs quantiques sur la base d'orbitales moléculaires. Les orbitales moléculaires sont définies comme des fonctions d'ondes monoélectroniques $\{\varphi_i\}_{i \in [1, N]}$ dépendant uniquement des variables d'espace. Suivant l'approche LCAO ou *linear combination of atomic orbitals*, ces N orbitales moléculaires sont vues comme des combinaisons linéaires de N orbitales atomiques $\{\chi_i\}_{i \in [1, N]}$ centrées sur chaque atome du système à étudier. Ces orbitales moléculaires s'expriment telles que :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N c_{ij} \chi_j(\mathbf{r}) \quad (1.60)$$

où c_{ij} est le j ième coefficient de développement de l'orbitale moléculaire φ_i associé à l'orbitale atomique χ_j .

Connaissant l'expression exacte des solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène, Slater [26] proposa d'exprimer les orbitales atomiques comme des vecteurs propres modifiés de ce système monoatomique. On parle d'orbitale de « *Slater type orbital* » (STO). La j ième orbitale atomique, centrée sur l'atome j , s'exprime alors telle que :

$$\chi_j(\mathbf{r}) \equiv \chi_j^{\text{STO}}(x, y, z) = N_{\mathbf{a}_j} (x - x_j)^{a_{x,j}} (y - y_j)^{a_{y,j}} (z - z_j)^{a_{z,j}} e^{-\alpha_j |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \quad (1.61)$$

avec \mathbf{a}_j le moment angulaire de l'orbitale atomique, \mathbf{r}_j son centre, α_j son exposant, et $N_{\mathbf{a}_j}$ sa constante de normalisation.

Malheureusement, le calcul intégral de produits de fonctions exponentielles décroissantes étant complexe, Pople [27] proposa de les remplacer par des sommes de fonctions gaussiennes. Ces sommes de fonctions gaussiennes sont capables de reproduire le comportement au voisinage du noyau de l'orbitale de Slater, et facilitent le calcul. En effet, le produit de fonctions gaussiennes étant une fonction gaussienne, le calcul intégral en devient simplifié. On parle de contraction de fonctions gaussiennes, ou « *contracted gaussian type orbital* » (CGTO) :

$$\chi_j(\mathbf{r}) \equiv \chi_j^{\text{CGTO}}(x, y, z) = \sum_{k=1}^{N_g} d_{j,k} N_{\mathbf{a}_{j,k}} (x - x_j)^{a_{x,j,k}} (y - y_j)^{a_{y,j,k}} (z - z_j)^{a_{z,j,k}} e^{-\alpha_{j,k} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^2} \quad (1.62)$$

où N_g est le nombre de fonctions gaussiennes impliquées pour décrire une orbitale, et $d_{j,k}$ est le k ième coefficient de la contraction. Chaque fonction gaussienne est appelée primitive.

1.5 Les fonctionnelles d'échange et corrélation

La méthode Kohn-Sham étant exacte et posée, l'un des termes nécessaire à son application à un système physique ou chimique ne possède pas de forme analytique connue. Ce terme n'est autre que l'énergie d'échange et corrélation (1.35), composante de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (1.34). Une approximation s'avère donc nécessaire.

1.5.1 Le modèle du gaz uniforme

Kohn et Sham proposèrent d'approximer ce terme énergétique par une approximation locale⁶ qui consiste à considérer la densité électronique comme un gaz uniforme. Suivant cette

6. La densité électronique est localement constante.

approximation baptisée *local-density approximation* (LDA), l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho]$ peut alors s'écrire :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho] d\mathbf{r} \quad (1.63)$$

avec $\epsilon_{xc}[\rho]$, l'énergie d'échange et corrélation par électron. Le potentiel d'échange et corrélation v_{xc}^{LDA} nécessaire à la résolution des équation de Kohn et Sham pourra alors s'évaluer dans cette approximation telle que :

$$v_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}[\rho] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.64)$$

L'usage veut que les termes d'échange et corrélation soient linéairement séparés tel que :

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \epsilon_x[\rho] + \epsilon_c[\rho] \quad (1.65)$$

où $\epsilon_x[\rho]$ et $\epsilon_c[\rho]$ représentent respectivement les contributions énergétiques de l'échange et de la corrélation par électron. Suivant l'approximation locale, le modèle de la particule dans la boîte est utilisé pour quantifier l'échange. Le nuage électronique est à ce point vu comme une boîte cubique d'arête l , contenant N électrons et N charges positives répartis uniformément de façon à ce que la charge globale de l'ensemble soit nulle. Faisant tendre vers l'infini les dimensions de la boîte, Dirac montra que l'énergie d'échange [28] pouvait s'exprimer sous la forme de la fonctionnelle :

$$\epsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4\pi} k_F(\mathbf{r}), \quad k_F(\mathbf{r}) = [3\pi^2 \rho(\mathbf{r})]^{\frac{1}{3}} \quad (1.66)$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi ⁷.

Par différence avec l'énergie d'échange, qui elle possède une formulation mathématique exacte, la contribution énergétique apportée par la corrélation ne possède pas de formule évidente. En effet, l'énergie de corrélation a d'abord été estimée grâce aux travaux de Ceperley et Alder [30]. Ils estimèrent l'énergie totale d'un gaz uniforme d'électrons par Monte Carlo quantique, puis calculèrent l'énergie de corrélation par soustraction de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange. À la suite de ces travaux, Vosko, Wilk et Nusair [31] ajustèrent les résultats obtenus à l'approximant de Padé, noté f par interpolation :

$$\epsilon_c[\rho] = f(\sqrt{r_s}), \quad r_s(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.67)$$

où r_s est le rayon de Wigner-Seitz, rayon de la sphère évaluant le volume effectif d'un électron.

1.5.2 Le modèle du gaz uniforme tenant compte de la polarisation de spin

L'approximation LDA est souvent traitée en tant que spin-DFT et prend alors l'appellation « *local spin-density approximation* » (LSDA). L'énergie d'échange et corrélation devient alors une fonctionnelle de ρ^α et ρ^β , et se note $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$.

Comme dans l'approximation LDA, il est commun de séparer les parties d'échange et corrélation telles que :

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (1.68)$$

7. On appelle également C_x , le coefficient de Slater [29] défini tel que : $C_x = \frac{3}{4\pi} (3\pi^2)^{\frac{1}{3}}$.

Concernant la partie d'échange, Olivier et Perdew [32] ont montré que cette dernière obéit à une relation de mise à l'échelle :

$$E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \frac{1}{2}E_x[\rho^\alpha, \rho^\alpha] + \frac{1}{2}E_x[\rho^\beta, \rho^\beta] \quad (1.69)$$

Suite aux relations (1.63) et (1.66), l'expression de l'énergie d'échange suivant l'approximation LSDA donne :

$$\begin{aligned} E_x^{\text{LSDA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] &= \frac{1}{2} \times 2^{\frac{4}{3}} E_x^{\text{LDA}}[\rho^\alpha] + \frac{1}{2} \times 2^{\frac{4}{3}} E_x^{\text{LDA}}[\rho^\beta] \\ &= 2^{\frac{1}{3}} E_x^{\text{LDA}}[\rho^\alpha] + 2^{\frac{1}{3}} E_x^{\text{LDA}}[\rho^\beta] \end{aligned} \quad (1.70)$$

Vosko, Wilk et Nusair étendirent également leurs travaux en suivant l'approximation LSDA [31].

1.5.3 Inhomogénéité du nuage électronique

Si l'application de l'approximation locale apporte des résultats convaincants en physique, notamment lors de l'estimation du *bulk modulus*, elle présente également beaucoup de faiblesses dans le domaine de la chimie [33], et introduit une erreur beaucoup trop importante dans l'évaluation de la partie d'échange [34]. En réponse à cela, plusieurs groupes se sont focalisés sur l'introduction du gradient de la densité électronique dans l'expression de l'énergie d'échange et corrélation. On parle alors de fonctionnelles (GGA) ou « *generalized gradient approximation* ». Ce terme correctif modélise entre autres l'inhomogénéité dans le nuage électronique.

Les fonctionnelles d'échange GGAs s'écrivent comme le produit de l'énergie d'échange par électron (1.66) — le plus souvent dans l'approximation LSDA —, et d'un facteur \mathcal{F}_x dépendant du gradient réduit s de la densité :

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho] = \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x[\rho] \mathcal{F}_x[s] d\mathbf{r}, \quad s[\rho] = \frac{|\nabla_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})|}{2k_F(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})} \quad (1.71)$$

Un exemple simple de facteur correctif \mathcal{F}_x est celui proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof [35]. En effet, ils utilisent pour \mathcal{F}_x , une forme mathématique [36] en adéquation avec les conditions aux limites du gaz d'électron :

$$\mathcal{F}_x^{\text{PBE}}[s] = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa} s^2} \quad (1.72)$$

où μ ⁸ se déduit du comportement asymptotique du gaz uniforme d'électrons dans l'approximation locale [37, 38] :

$$\mathcal{F}_x^{\text{PBE}}[s] = 1 + \mu s^2 + o_{s \rightarrow 0}(s^2) \quad (1.73)$$

κ ⁹ se déduit de la limite asymptotique imposée par Lieb et Oxford [39], et notée ℓ ¹⁰. En effet, ces derniers déterminèrent une inégalité mettant en jeu l'énergie d'échange :

$$\begin{aligned} E_x[\rho] &\geq E_{xc}[\rho] \\ &\geq \ell \int_{\mathbf{r}} \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.74)$$

8. $\mu = 0,220$.

9. $\kappa = 0,804$.

10. $\ell = -1,679$.

Suivant cette relation, dans le cas de l'approximation des spins polarisés, Perdew, Burke et Ernzerhof imposèrent pour κ :

$$\mathcal{F}_x^{\text{PBE}}[s] \xrightarrow{s \rightarrow +\infty} 1 + \kappa = \frac{\ell}{2^{\frac{1}{3}} C_x} \quad (1.75)$$

Cette fonctionnelle d'échange respecte ainsi de nombreuses propriétés énergétiques. Sur des bases similaires, les mêmes auteurs proposèrent une expression pour l'énergie de corrélation [35].

1.5.4 Connexion adiabatique et fonctionnelles hybrides

Dans le but d'améliorer la description de l'énergie d'échange et corrélation, Becke proposa de reprendre le problème à la source et de se baser sur la connexion adiabatique [21, 22]. Cette dernière fait en effet le lien entre le système réel et le système effectif introduit dans l'approche Kohn-Sham. Il proposa alors d'évaluer l'énergie d'échange du système d'électrons non-interagissants ($\lambda = 0$) par de l'énergie d'échange Hartree-Fock, et donna naissance aux fonctionnelles hybrides [23].

Il proposa alors de décrire l'énergie d'échange et corrélation par :

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{\text{DFT}}[\rho] + a(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{DFT}}[\rho]) \quad (1.76)$$

où a est un paramètre à déterminer. Une première approximation le conduisit à faire une moyenne entre l'énergie d'échange Hartree-Fock et l'énergie d'échange LSDA. Il imposa alors $a = \frac{1}{2}$ et baptisa cette fonctionnelle hybride BHandH [23]. Peu de temps après, il proposa une amélioration de cette expression hybride [40] afin de rehausser les performances de cette famille de fonctionnelles :

$$E_{xc}^{\text{B3PW91}}[\rho] = E_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho] + a_0(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LSDA}}[\rho]) + a_x \Delta E_x^{\text{B88}}[\rho] + a_c \Delta E_c^{\text{PW91}}[\rho] \quad (1.77)$$

où les paramètres $\{a_0, a_x, a_c\}$ ¹¹ étaient optimisés par rapport à des données thermodynamiques expérimentales [41–43]. Cette démarche empirique mêlait à la fois des fonctionnelles LSDA et GGAs, et l'échange Hartree-Fock. La part de correction de l'échange GGA ΔE_x^{B88} était donnée par la fonctionnelle de Becke [44] telle que :

$$\Delta E_x^{\text{B88}}[\rho] = E_x^{\text{B88}}[\rho] - E_x^{\text{LSDA}}[\rho] \quad (1.78)$$

tandis que la part de correction de la corrélation GGA ΔE_c^{PW91} était donnée par la fonctionnelle de Perdew-Wang [45] telle que :

$$\Delta E_c^{\text{PW91}}[\rho] = E_c^{\text{PW91}}[\rho] - E_c^{\text{LSDA}}[\rho] \quad (1.79)$$

Cette expression (1.77) permettait d'améliorer grandement la qualité des résultats calculés. La fonctionnelle hybride B3LYP [46], bien connue du monde des théoriciens, fut par la suite construite sur le même modèle, en réutilisant les mêmes paramètres $\{a_0, a_x, a_c\}$ que ceux utilisés pour définir l'hybride B3PW91. La fonctionnelle de corrélation LYP [47] est alors utilisée en lieu et place de PW91.

11. B3PW91 : $\{a_0 = 0,20, a_x = 0,72, a_c = 0,81\}$.

Dans le but de rationaliser les fonctionnelles hybrides, Perdew, Burke et Ernzerhof [48] proposèrent une expression analytique simple basée sur la connexion adiabatique (1.40), pour évaluer l'énergie potentielle d'échange et corrélation dépendant du paramètre λ :

$$U_{xc}^\lambda[\rho] = E_{xc,\lambda}^{\text{DFT}}[\rho] + (E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{DFT}}[\rho])(1 - \lambda)^{n-1} \quad (1.80)$$

Cette expression prend la forme d'un polynôme du paramètre λ , et de degré $n - 1$, mêlant à la fois des termes d'échange et corrélation issus de la DFT, et de l'échange Hartree-Fock. L'entier n contrôle alors la rapidité avec laquelle la correction portée à la DFT s'annule lorsque le paramètre λ tend vers l'unité. L'intégration de cette relation (1.80) sur l'intervalle $\lambda \in [0, 1]$ donne alors :

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \int_0^1 U_{xc}^\lambda[\rho] d\lambda \\ &= E_{xc}^{\text{DFT}}[\rho] + \frac{1}{n}(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{DFT}}[\rho]) \end{aligned} \quad (1.81)$$

En accord avec cette expression (1.81), Perdew, Burke et Ernzerhof [48] supputèrent qu'une valeur optimale de n pouvait être choisie comme étant égale à l'ordre minimal de la théorie des perturbations à partir duquel chaque système étudié pouvait être décrit d'une façon réelle. Suite à cela, Adamo et Barone [49], et dans le même temps Ernzerhof et Scuseria [50] établirent qu'un bon compromis était de travailler avec un polynôme en λ de degré trois, imposant par conséquent $n = 4$, et de travailler avec la fonctionnelle GGA, PBE. La fonctionnelle hybride PBE0 est alors définie telle que :

$$E_{xc}^{\text{PBE0}}[\rho] = E_{xc}^{\text{PBE}}[\rho] + \frac{1}{4}(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{PBE}}[\rho]) \quad (1.82)$$

La fonctionnelle hybride PBE0 est dite théorique car elle ne fait pas intervenir de paramètres ajustés sur l'expérience.

1.5.5 Évolution des fonctionnelles d'échange et corrélation

Le modèle du gaz uniforme d'électrons annonce d'ores et déjà ses limites lors du calcul de propriétés électroniques [33]. Depuis sa naissance jusqu'à nos jours, de nombreuses équipes se sont focalisées sur le développement et l'évaluation de ce terme d'échange et corrélation, en utilisant des approximations diverses et variées. En 2009, Perdew proposa une classification de ces différentes approximations [51] tout en faisant allusion à l'épisode biblique relatant le « songe de Jacob », songe au travers lequel Jacob imagine une échelle dont les pieds reposent sur Terre, alors que l'autre extrémité s'étend jusqu'au paradis. Les différentes approximations sont ainsi posées partant de la terre, symbole de la théorie Hartree-Fock¹², pour s'élever jusqu'au paradis, allusion à l'expression exacte du terme d'échange et corrélation.

Selon Perdew, cette échelle est constituée de cinq échelons :

1. Le premier s'illustre par des fonctionnelles bâties sur les approximations locales LDA et LSDA, et dépendant uniquement de la densité électronique. Quelques exemples comme l'échange de Slater [29] ou la corrélation VWN [31] ont été mentionnées aux paragraphes 1.5.1 et 1.5.2. D'autres exemples existent comme la fonctionnelle de corrélation de Ragot-Cortona [52], fonctionnelle qui ajoute une contribution cinétique à l'énergie de corrélation Colle-Salvetti [53].

12. Terme d'échange et corrélation nul.

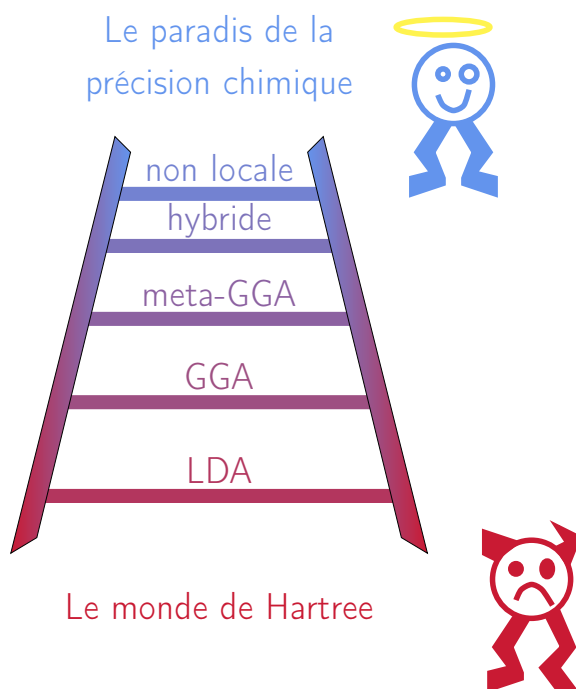


FIGURE 1.2 – Illustration de l'échelle de Jacob adaptée du travail de Perdew.

2. Le second fait intervenir le gradient de la densité électronique, et est baptisé approximation GGA. Certaines fonctionnelles d'échange sont empiriques comme la B88 [44], dont le paramètre est ajusté à l'énergie d'échange des gaz rares. D'autres fonctionnelles d'échanges sont dites théoriques, et tiennent compte des propriétés physiques du gaz d'électrons. On peut mentionner la PBE [35]. On trouve également des corrélations empiriques comme la LYP [47], ou théoriques comme la PBE [35], la TCA [54] ou revTCA [55].
3. L'échelon suivant introduit une dépendance en le laplacien de la densité, ou plus précisément en l'énergie cinétique électronique. Cette famille de fonctionnelle est baptisée meta-GGA. On peut citer la fonctionnelle d'échange et corrélation théorique TPSS [56] construite sur le même schéma que la PBE [35], ou bien les travaux de Zhao et Truhlar [57] avec la meta-GGA empirique M06-L.
4. Le quatrième fait intervenir une dépendance en les orbitales de Kohn-Sham occupées. On parle alors de fonctionnelles hybrides. Quelques hybrides globales basées sur des fonctionnelles GGAs, comme la PBE0 [49, 50] ont déjà été abordées au paragraphe 1.5.4. D'autres hybrides globales sont basées sur des meta-GGAs comme la fonctionnelle M06 [58]. On peut également mentionner les fonctionnelles hybrides à séparation de portée comme la LC- ω PBE [59]. Cette dernière introduit une proportion variable d'échange Hartree-Fock en fonction de l'inverse de la distance interélectronique.
5. Le dernier échelon annonce des fonctionnelles dites « non locales », capable d'inclure une dépendance en les orbitales de Kohn-Sham non-occupées. Ce cinquième échelon est souvent apparenté aux fonctionnelles doubles hybrides empiriques telle que B2PLYP [60], ou théoriques comme PBE0-DH [61].

Chapitre 2

De l'état fondamental aux états excités : la DFT Dépendant du Temps (TD-DFT)

Sommaire

2.1	L'équation de Schrödinger dépendant du temps	26
2.1.1	Hamiltonien dépendant du temps	26
2.1.2	Application aux systèmes chimiques	26
2.2	Prérequis	27
2.2.1	Valeurs moyennes et théorème d'Ehrenfest	27
2.2.2	Densité électronique dépendant du temps	27
2.2.3	Densité de courant de probabilité	28
2.3	Légitimation de la TD-DFT	29
2.3.1	Théorème de Runge et Gross	29
2.3.2	Absence de principe variationnel	31
2.4	L'approche Kohn-Sham dépendant du temps	32
2.4.1	Principe	32
2.4.2	Mise en évidence des difficultés	33
2.5	Théorie de la réponse linéaire	33
2.5.1	Principe	33
2.5.2	Système des électrons non-interagissants	34
2.6	Résolution du problème dépendant du temps	35
2.6.1	Approximation adiabatique	35
2.6.2	Équations aux valeurs propres	36

L'équation fondamentale de la mécanique quantique (1.1), telle qu'elle a été formulée par Schrödinger [15] implique une dépendance temporelle omise lors du précédent chapitre (§1). En effet, le champ potentiel étant considéré comme indépendant du temps, les solutions étaient cherchées sous la forme d'ondes stationnaires, dont la partie dépendant du temps ne faisait objet d'étude. Dans ce chapitre, le hamiltonien de Schrödinger intègre une dépendance par rapport au temps ; l'équation sera donc traitée en conséquence. Le problème est ici traité suivant l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) [62].

2.1 L'équation de Schrödinger dépendant du temps

2.1.1 Hamiltonien dépendant du temps

Lorsqu'une particule de nature quantique évolue dans un champ potentiel $V(\mathbf{r}, t)$ dépendant du temps, il n'est plus question de chercher des solutions sous la forme d'ondes stationnaires. L'équation de Schrödinger (1.1) est par conséquent traitée dans son ensemble. En tenant compte des unités atomiques, son hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ s'écrit alors :

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

Les solutions recherchées $\psi(\mathbf{r}, t)$ sont alors sujettes à une différentielle du premier ordre (1.1) par rapport à la variable temporelle. Une condition initiale se doit donc d'être imposée. À $t = t_0$, il en découle :

$$\psi(\mathbf{r}, t_0) = \psi_0(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

2.1.2 Application aux systèmes chimiques

Lorsqu'il est appliqué à un système chimique moléculaire isolé construit sur la base de N électrons et de N_n noyaux, le hamiltonien (2.1) prend la forme :

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{\text{pert}}(t) + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.3)$$

où \hat{T} , \hat{V}_{nn} , \hat{V}_{ne} et \hat{V}_{ee} représentent respectivement les opérateurs énergie cinétique, répulsion noyau-noyau¹, attraction électron-noyau et répulsion électron-électron comme décrit dans l'expression (1.4). À cela s'ajoute l'opérateur régissant les perturbations externes au système, noté $\hat{V}_{\text{pert}}(t)$. Cet opérateur est le seul dépendant du temps, et est capable de modéliser une perturbation comme le serait celle engendrée par un faisceau laser. Il est symétrique vis-à-vis de la fonction d'onde, et s'exprime tel que :

$$\hat{V}_{\text{pert}} = \sum_{i=1}^N v_{\text{pert}}(\mathbf{r}_i, t) \quad (2.4)$$

avec $v_{\text{pert}}(\mathbf{r}_i, t)$, le potentiel décrivant la perturbation subie par l'électron i . Cette perturbation s'exprime telle que :

$$v_{\text{pert}}(\mathbf{r}_i, t) = E_{\text{él}}(t)\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{r}_i \quad (2.5)$$

où $E_{\text{él}}$ est un champ électrique périodique dépendant du temps, et $\boldsymbol{\alpha}$ le vecteur de polarisation qui lui est associé.

On appellera également « potentiel externe », noté v_{ext} , le potentiel engendré par tous les éléments extérieurs et subis par l'électron i :

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i, t) = v(\mathbf{r}_i) + v_{\text{pert}}(\mathbf{r}_i, t) \quad (2.6)$$

où v représente l'interaction entre un électron et les noyaux (1.8), tandis que le second terme représente la perturbation (2.5).

1. Cet opérateur est constant de par l'approximation de Born-Oppenheimer.

Le système chimique étant posé et traduit sous forme mathématique, les solutions sont recherchées sous la forme d'une fonction d'onde polyélectronique $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ vérifiant l'équation :

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}(t)\Psi, \quad \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) = \Psi_0(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.7)$$

Chaque variable $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$ fait à la fois référence à la coordonnée spatiale \mathbf{r}_i de l'électron i ainsi qu'à sa coordonnée de spin s_i . L'électron étant un fermion, la fonction d'onde dépendant du temps Ψ devra également vérifier la propriété d'antisymétrie (1.11), devra s'écrire sous la forme un déterminant de Slater (1.12), et présentera des conditions aux limites finies (1.13).

2.2 Prérequis

2.2.1 Valeurs moyennes et théorème d'Ehrenfest

La valeur moyenne $\langle \hat{O}(t) \rangle$ d'un opérateur $\hat{O}(t)$ dépendant du temps se définit telle que :

$$\langle \hat{O}(t) \rangle = \langle \Psi(t) | \hat{O}(t) | \Psi(t) \rangle \quad (2.8)$$

où Ψ représente la fonction d'onde polyélectronique issue de la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps (2.7).

Le théorème d'Ehrenfest [63] affirme que la valeur moyenne d'un opérateur $\hat{O}(t)$ obéit à la relation :

$$i \frac{d}{dt} \langle \hat{O}(t) \rangle = \langle \Psi(t) | [\hat{O}(t), \hat{\mathcal{H}}(t)] + i \frac{\partial}{\partial t} \hat{O}(t) | \Psi(t) \rangle \quad (2.9)$$

où $[\hat{O}(t), \hat{\mathcal{H}}(t)]$ représente le commutateur entre le hamiltonien dépendant du temps (2.1) et l'observable dont il est question.

Le commutateur entre le hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}(t)$ et l'observable $\hat{O}(t)$ s'exprime tel que :

$$[\hat{\mathcal{H}}(t), \hat{O}(t)] = \hat{\mathcal{H}}(t)\hat{O}(t) - \hat{O}(t)\hat{\mathcal{H}}(t) \quad (2.10)$$

2.2.2 Densité électronique dépendant du temps

Soit $\{\psi_i(\mathbf{x}, t)\}_{i \in [1, N]}$ une base orthonormale de N orbitales monoélectroniques issue d'un calcul Kohn-Sham (§1.4.3). Chaque fonction d'onde ψ_i peut se décomposer telle que :

$$\begin{aligned} \int_s \psi_i(\mathbf{x}, t) ds &= \xi_i(\mathbf{r}, t) \\ &= \varphi_i(\mathbf{r})\phi_i(t) \end{aligned} \quad (2.11)$$

où φ_i représente la partie radiale, et ϕ_i la partie temporelle de la fonction d'onde intégrée sur les variables de spin ξ_i .

Par analogie avec les systèmes indépendants du temps (1.55), la densité électronique issue des orbitales Kohn-Sham se calcule alors telle que :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \xi_i^*(\mathbf{r}, t)\xi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.12)$$

et vérifie la propriété de normalisation :

$$\int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = N \quad (2.13)$$

Suite à la définition de la valeur moyenne (2.8), la valeur moyenne de la densité électronique sur la fonction d'onde polyélectronique donne :

$$\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \Psi(t) | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle \quad (2.14)$$

avec $\hat{\rho}$ l'opérateur densité électronique calculé à partir des fonctions d'ondes Kohn-Sham (2.11) indépendantes du temps :

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \hat{\varphi}_i^*(\mathbf{r}) \hat{\varphi}_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

2.2.3 Densité de courant de probabilité

La densité de courant de probabilité [63] se définit à partir de la densité électronique dépendant du temps (2.12). Sa dérivée partielle par rapport à la variable temporelle amène de surcroît à la relation :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=1}^N \left[\xi_k^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial \xi_k(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{\partial \xi_k^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \xi_k(\mathbf{r}, t) \right] \quad (2.16)$$

Le système considéré étant clos, sa quantité d'électrons ne varie pas au cours du temps. La quantité (2.16) est nulle par définition. En tenant compte de l'évolution de la particule donnée par l'équation de Schrödinger dépendant du temps, l'équation (2.16) donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) &= \sum_{k=1}^N \frac{\xi_k^*(\mathbf{r}, t) \Delta_{\mathbf{r}} \xi_k(\mathbf{r}, t) - (\Delta_{\mathbf{r}} \xi_k^*(\mathbf{r}, t)) \xi_k(\mathbf{r}, t)}{2i} \\ &= -\operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Le vecteur \mathbf{j} introduit est appelé densité de courant de probabilité et s'exprime comme la somme des parties imaginaires des vecteurs $\xi_k^*(\mathbf{r}, t) \nabla_{\mathbf{r}} \xi_k(\mathbf{r}, t)$. Son expression se déduit telle que :

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=1}^N \frac{\xi_k^*(\mathbf{r}, t) \nabla_{\mathbf{r}} \xi_k(\mathbf{r}, t) - (\nabla_{\mathbf{r}} \xi_k^*(\mathbf{r}, t)) \xi_k(\mathbf{r}, t)}{2i} \quad (2.18)$$

D'après l'équation (2.17), la densité de courant de probabilité vérifie la loi locale de conservation de la probabilité :

$$\operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.19)$$

Adoptant un raisonnement similaire basé sur les valeurs moyennes (2.8), la loi locale de conservation de la probabilité devient :

$$\operatorname{div} \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle + \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = 0 \quad (2.20)$$

où $\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle$ est la valeur moyenne de la densité électronique (2.14), et $\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle$ la valeur moyenne de la densité de courant de probabilité. Par définition (2.8), cette dernière est construite à partir de l'opérateur densité de courant de probabilité, noté $\hat{\mathbf{j}}$. Cet opérateur s'écrit :

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N \frac{\hat{\varphi}_k^*(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} \hat{\varphi}_k(\mathbf{r}) - (\nabla_{\mathbf{r}} \hat{\varphi}_k^*(\mathbf{r})) \hat{\varphi}_k(\mathbf{r})}{2i} \quad (2.21)$$

2.3 Légitimation de la TD-DFT

Comme l'avait fait Hohenberg et Kohn [19] pour la DFT, Runge et Gross légitimisèrent en 1984 l'utilisation de la densité électronique dépendant du temps pour résoudre l'équation aux dérivées partielles (2.7). Ils publièrent un théorème [64] qui donna naissance à la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps.

2.3.1 Théorème de Runge et Gross

Le théorème de Runge et Gross [64] énonce la possibilité qu'a la densité électronique dépendant du temps (2.12), à déterminer le potentiel externe (2.6). La preuve de ce théorème est fondée sur le fait que si deux potentiels externes v_{ext} et v'_{ext} diffèrent de plus d'une fonction dépendant uniquement du temps $c(t)$, alors ces deux potentiels sont à l'origine de deux densités électroniques différentes. Le but de ce paragraphe est par conséquent de montrer que :

$$v_{\text{ext}} \neq v'_{\text{ext}} + c(t) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}, t) \neq \rho'(\mathbf{r}, t) \quad (2.22)$$

On suppose alors que les potentiels externes v_{ext} et v'_{ext} soient chacun développable en série de Taylor suivant la variable temporelle t au voisinage de t_0 . Leur différence s'exprime alors telle que :

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_k(\mathbf{r})}{k!} (t - t_0)^k \quad (2.23)$$

où les coefficients a_k sont donnés par :

$$a_k(\mathbf{r}) = \frac{\partial^k}{\partial t^k} [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=t_0} \quad (2.24)$$

Suivant cette définition, les deux potentiels externes v_{ext} et v'_{ext} diffèrent de plus d'une constante dépendant du temps, s'il existe au moins un terme a_k qui n'est pas constant.

À ce point-là, on se propose d'écrire les valeurs moyennes de la densité de courant de probabilité (2.20) sur les fonctions d'onde Ψ et Ψ' , respectivement associées aux potentiels v_{ext} et v'_{ext} . On obtient alors :

$$\begin{cases} \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle &= \langle \Psi(t) | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle \\ \langle \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \rangle &= \langle \Psi'(t) | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \Psi'(t) \rangle \end{cases} \quad (2.25)$$

où $\hat{\mathbf{j}}$ représente l'opérateur courant de probabilité indépendant du temps (2.21).

On se propose alors de montrer que si les potentiels externes primés et non primés sont différents, alors les vecteurs courants de densité de probabilité primés et non primés sont différents

l'un de l'autre. Par définition, $\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle$ et $\langle \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \rangle$ vérifient l'égalité énoncée par le théorème d'Ehrenfest (2.9) :

$$\begin{cases} i \frac{d}{dt} \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle &= \langle \Psi(t) | [\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{\mathcal{H}}(t)] + i \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r})}_{=0} | \Psi(t) \rangle \\ i \frac{d}{dt} \langle \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \rangle &= \langle \Psi'(t) | [\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{\mathcal{H}}'(t)] | \Psi'(t) \rangle \end{cases} \quad (2.26)$$

À $t = t_0$, l'état initial est fixé. On se propose donc de définir la fonction d'onde Ψ_0 , et la densité électronique ρ_0 telles que :

$$\begin{cases} \Psi_0(\mathbf{r}) &\equiv \Psi(\mathbf{r}, t_0) = \Psi'(\mathbf{r}, t_0) \\ \rho_0(\mathbf{r}) &\equiv \rho(\mathbf{r}, t_0) = \rho'(\mathbf{r}, t_0) \end{cases} \quad (2.27)$$

À $t = t_0$, la différence des deux équations (2.26) engendrées par le théorème d'Ehrenfest (§2.2.1) donne :

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} [\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle - \langle \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \rangle] \Big|_{t=t_0} &= \langle \Psi_0 | [\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{\mathcal{H}}(t_0) - \hat{\mathcal{H}}'(t_0)] | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | [\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t_0) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t_0)] | \Psi_0 \rangle \\ &= i \rho_0(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} a_0(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Grâce à cette relation (2.28), il est possible de déduire que si v_{ext} et v'_{ext} sont différents pour $t = t_0$, alors a_0 est non constant.

Supposons à présent que le premier terme a_0 de l'expression (2.24) est non constant, c'est-à-dire que $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t_0) \neq v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t_0) + c(t_0)$. D'après la relation (2.28), les dérivées temporelles de $\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle$ et $\langle \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \rangle$ diffèrent. Par conséquent, $\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle$ et $\langle \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \rangle$ diffèrent pour $t > t_0$. En appliquant k autres fois la relation (2.9) donnée par le théorème d'Ehrenfest à cette dernière égalité, il vient :

$$\frac{d^{k+1}}{dt^{k+1}} [\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle - \langle \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \rangle] \Big|_{t=t_0} = \underbrace{\rho_0(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} a_k(\mathbf{r})}_{\mathbf{b}_k(\mathbf{r})} \quad (2.29)$$

La relation (2.29) assure que les vecteurs primés et non primés de la densité de courant de probabilité sont non nuls pour $t > t_0$, lorsque a_k est non constant. On se propose à présent de montrer que si les deux potentiels externes primés et non primés diffèrent, alors les densités électroniques associées diffèrent également. Le point de départ de cette preuve est l'équation de conservation de la probabilité (2.17). La linéarité de l'opérateur divergence permet d'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle - \langle \rho'(\mathbf{r}, t) \rangle] = -\text{div} [\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle - \langle \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \rangle] \quad (2.30)$$

En dérivant $k+1$ autre fois l'expression (2.30) par rapport à la variable temporelle, on obtient alors :

$$\frac{\partial^{k+2}}{\partial t^{k+2}} [\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle - \langle \rho'(\mathbf{r}, t) \rangle] = -\text{div} \frac{\partial^{k+1}}{\partial t^{k+1}} [\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle - \langle \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \rangle] \quad (2.31)$$

À $t = t_0$, la somme terme à terme de la divergence de l'expression (2.29) et de l'expression (2.31) conduit à la relation :

$$\left. \frac{\partial^{k+2}}{\partial t^{k+2}} [\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle - \langle \rho'(\mathbf{r}, t) \rangle] \right|_{t=t_0} = -\operatorname{div} \mathbf{b}_k(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

Les densités électroniques primées et non primées se révèlent différentes pour $t > t_0$ si la divergence du vecteur \mathbf{b}_k est non nulle. La preuve est résolue par l'absurde. On suppose alors que le k ième terme du paramètre a_k est non constant, mais que $\operatorname{div} \mathbf{b}_k(\mathbf{r}) = 0$. Une intégration par partie de la quantité $a_k(\mathbf{r}) \operatorname{div} \mathbf{b}_k(\mathbf{r})$ donne :

$$\int_{\mathbf{r}} a_k(\mathbf{r}) \operatorname{div} \mathbf{b}_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \underset{\textcircled{1}}{=} \int_{\mathbf{r}} \operatorname{div} [a_k(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} a_k(\mathbf{r})] d\mathbf{r} - \int_{\mathbf{r}} \rho_0(\mathbf{r}) |\nabla_{\mathbf{r}} a_k(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \underset{\textcircled{3}}{=} \quad (2.33)$$

Le théorème de Green-Ostrogradski donne :

$$\int_{\mathbf{r}} \operatorname{div} [a_k(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} a_k(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{S}} a_k(\mathbf{r}) \mathbf{b}_k(\mathbf{r}) d\mathbf{S} \underset{\textcircled{2}}{=} \quad (2.34)$$

où $d\mathbf{S}$ représente le vecteur normal à la surface dS délimitant le volume engendré par le vecteur $d\mathbf{r}$.

Les trois intégrales sont analysées point par point :

- L'expression $\textcircled{1}$ est nulle car il a été supposé que $\operatorname{div} \mathbf{b}_k(\mathbf{r}) = 0$.
- Pour un système fini, la densité électronique s'annule en l'infini de façon exponentielle. Comme $\nabla_{\mathbf{r}} a_k$ croît plus doucement que ρ ne décroît, alors l'expression $\textcircled{2}$ s'annule.
- Il en découle que l'expression $\textcircled{3}$ est nulle, donc que $|\nabla_{\mathbf{r}} a_k(\mathbf{r})|^2 = 0$, donc que a_k est une constante.

a_k étant par hypothèse supposé comme non constant, la contradiction est ici obtenue. On en déduit que $\operatorname{div} \mathbf{b}_k(\mathbf{r}) \neq 0$. Par conséquent, d'après l'expression (2.32), les densités ρ et ρ' sont différentes pour $t > t_0$, lorsque la divergence des potentiels externes v_{ext} et v'_{ext} sont différents à plus d'une constante près. L'expression (2.22) est donc vérifiée.

Le théorème de Runge et Gross [64] montre bien l'unicité du potentiel externe associé à une densité électronique donnée.

2.3.2 Absence de principe variationnel

Par différence avec l'état fondamental, le principe variationnel, qui précisait l'existence d'un minimum associé à l'énergie totale, n'existe pas pour les systèmes dépendant du temps. En revanche une quantité analogue à l'énergie, sur laquelle s'applique le principe stationnaire est définie telle que :

$$\mathcal{A}[\Psi] = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{\mathcal{H}}(t) | \Psi(t) \rangle dt \quad (2.35)$$

Cette quantité \mathcal{A} s'appelle l'action, et est fonction de la fonction d'onde polyélectronique dépendant du temps. On note que l'action est égale à zéro lorsque Ψ est solution du problème.

2.4 L'approche Kohn-Sham dépendant du temps

Dans le but de rendre la DFT praticable, Kohn et Sham [20] avait proposé de contourner le problème engendré par le calcul de l'énergie cinétique des électrons interagissants, par un système d'électrons non-interagissants. Ce dernier système consistait à résoudre N équations aux valeurs propres, chacune régie par un hamiltonien effectif. Une approche similaire [62] est ici employée pour résoudre le problème dépendant du temps.

2.4.1 Principe

L'approche dépendant du temps met en évidence une équation aux dérivées partielles pour le système effectif telle que :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{x}, t) = \hat{h}_{\text{eff}}(t) \psi_i(\mathbf{x}, t) \quad (2.36)$$

où $\{\psi_i\}_{i \in [1, N]}$ représente l'ensemble des N fonctions d'ondes monoélectroniques dépendant du temps vérifiant la condition d'orthonormalisation :

$$\forall \{i, j\} \in [1, N]^2 \quad \int_{\mathbf{x}} \psi_i^*(\mathbf{x}, t) \psi_j(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} = \delta_{ij} \quad (2.37)$$

La densité électronique résultante est construite d'après la relation :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= \sum_{i=1}^N \int_s \psi_i^*(\mathbf{x}, t) \psi_i(\mathbf{x}, t) ds \\ &= \sum_{i=1}^N \xi_i^*(\mathbf{r}, t) \xi_i(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.38)$$

où ψ_i et ξ_i sont les i ème fonctions d'ondes Kohn-Sham respectivement dépendant et indépendant des variables de spins. Cette densité électronique ρ vérifie la propriété de normalisation :

$$\int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = N \quad (2.39)$$

\hat{h}_{eff} représente quant à lui le hamiltonien effectif, et se définit tel que :

$$\hat{h}_{\text{eff}}(t) = -\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.40)$$

avec v_{eff} le potentiel effectif dépendant du temps. Ce potentiel s'écrit :

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \int_{\mathbf{r}'} \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}, t) \quad (2.41)$$

On retrouve dans cette expression du potentiel effectif, le potentiel externe v_{ext} tel que défini par l'équation (2.6), suivi par le potentiel d'interactions coulombiennes, et le potentiel d'échange et corrélation. Dans l'approche indépendant du temps, ce dernier prenait en compte toutes les interactions non classiques (1.35), et s'écrivait comme la dérivée de l'énergie d'échange et corrélation par rapport à la densité électronique. Dans l'approche dépendant du temps, van

Leeuwen [65] a montré que le potentiel d'échange et corrélation s'écrivait comme la dérivée de la partie d'échange et corrélation de l'action \mathcal{A}_{xc} tel que :

$$v_{xc}(\mathbf{r}, t) = \left. \frac{\delta \mathcal{A}_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}, \tau)} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r}, t)}, \quad \mathcal{A}_{xc}[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} E_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t) dt \quad (2.42)$$

ou τ représente le pseudo-temps défini par Keldysh [66].

2.4.2 Mise en évidence des difficultés

À ce point-là, plusieurs difficultés majeures apparaissent. La première provient de l'expression du potentiel d'échange et corrélation dépendant du temps (2.42). Aucune expression analytique n'existe et une nouvelle approximation se doit d'être faite pour pouvoir l'approcher.

La seconde difficulté réside dans le choix de la méthode de résolution des N équations aux dérivées partielles (2.36). La première méthode se base sur la propagation des solutions du système Kohn-Sham au cours de temps [67]. Les solutions indépendantes du temps sont d'abord obtenues par résolution du système d'équations aux valeurs propres (1.59), puis propagées au cours du temps en fonction de la perturbation (2.5). Cette manière d'aborder le problème reste toutefois très gourmande en terme de temps de calcul. Afin de contourner cet inconvénient, la plupart des logiciels de calcul quantique utilisent la théorie de la réponse linéaire [62].

2.5 Théorie de la réponse linéaire

2.5.1 Principe

L'approche dépendant du temps permet d'une part d'étudier la perturbation du système à un temps t_0 , puis d'autre part de propager cette perturbation pour un temps $t > t_0$. L'étude de l'évolution de la propagation de cette perturbation conduit à l'obtention du spectre d'absorption. L'un des moyens efficaces pour étudier cette propagation est la théorie de la réponse linéaire [62]. Cette dernière travaille dans l'espace des fréquences ω plutôt que dans l'espace temporel. L'opération s'effectue par l'intermédiaire de la transformée de Fourier.

Soit f une fonction continue de la variable temporelle. La transformée de Fourier \mathfrak{F} de f donne :

$$\mathfrak{F}(f) : \omega \mapsto \hat{f}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.43)$$

Suivant cette approche, la densité électronique dépendant du temps s'écrit comme la somme de la densité électronique calculée à l'état fondamental ρ_{GS} additionnée d'une perturbation $\delta\hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega)$:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega) = \rho_{GS}(\mathbf{r}) + \delta\hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.44)$$

Dans le système des électrons interagissants, le potentiel extérieur s'écrit également comme la somme du potentiel extérieur calculé à l'état fondamental, additionné d'un potentiel perturbateur :

$$\hat{v}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \delta\hat{v}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.45)$$

La perturbation $\delta\hat{\rho}$ dépend uniquement du potentiel $\delta\hat{v}_{\text{ext}}$ et prend comme expression :

$$\delta\hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega) = \int_{\mathbf{r}'} \hat{\chi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta\hat{v}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (2.46)$$

où χ représente la fonction de réponse du système des électrons non-interagissants. Malheureusement, l'évaluation de cette fonction de réponse est très coûteuse en temps de calcul. Fidèle à l'approche Kohn-Sham, et au système des électrons non-interagissants, cette fonction de réponse sera par la suite développée dans ce contexte.

2.5.2 Système des électrons non-interagissants

Suivant l'approche des électrons non-interagissants (1.43), le potentiel effectif peut se développer comme la somme du potentiel d'effectif propre à l'état fondamental v_{eff} , additionné d'une perturbation δv_{eff} :

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.47)$$

La perturbation de la densité électronique est alors donnée par :

$$\delta\hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega) = \int_{\mathbf{r}'} \hat{\chi}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta\hat{v}_{\text{eff}}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (2.48)$$

où $\hat{\chi}_{\text{KS}}$, fonction de réponse Kohn-Sham se calcule aisément selon l'équation :

$$\hat{\chi}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} (f_p - f_q) \frac{\xi_p(\mathbf{r}) \xi_q^*(\mathbf{r}) \xi_p^*(\mathbf{r}') \xi_q(\mathbf{r}')}{\omega - \omega_{p \rightarrow q} + i\eta} \quad (2.49)$$

Cette expression (2.49) représente les différentes excitations entre les orbitales Kohn-Sham occupées ψ_p et non-occupées ψ_q , pour un nombre total N d'orbitales tendant vers l'infini. L'occupation des p ième et q ième orbitales sont respectivement notées f_p et f_q , et la fréquence $\omega_{p \rightarrow q}$ est définie telle que :

$$\omega_{p \rightarrow q} = \varepsilon_q - \varepsilon_p \quad (2.50)$$

où ε_p et ε_q sont les valeurs propres respectivement associées aux fonctions d'onde ξ_p et ξ_q . La fréquence $\omega_{p \rightarrow q}$ est en quelque sorte la valeur de l'excitation entre un électron situé dans l'orbitale ξ_p , jusque dans l'orbitale ξ_q . Lorsque la fréquence ω est égale à $\omega_{p \rightarrow q}$, alors la fonction de réponse admet un pôle.

La perturbation du potentiel effectif prend alors la forme suivante :

$$\delta\hat{v}_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \omega) = \delta\hat{v}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) + \int_{\mathbf{r}'} \frac{\delta\hat{\rho}(\mathbf{r}', \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \delta\hat{v}_{xc}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.51)$$

où les différents termes représentent les perturbations respectives des termes décrits dans l'expression (2.41). Suite à une transformation de Fourier, il est d'usage d'écrire la perturbation du potentiel d'échange et corrélation tel que :

$$\delta\hat{v}_{xc}(\mathbf{r}, \omega) = \mathfrak{F} \left(\int_{\mathbf{r}'} \int_{t'} f_{xc}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \delta\rho(\mathbf{r}', t') dt' d\mathbf{r}' \right) \quad (2.52)$$

où f_{xc} représente l'expression du noyau d'échange et corrélation, plus communément connu sous le nom « *exchange-correlation kernel* ». Ce noyau s'exprime tel que :

$$f_{xc}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')} \quad (2.53)$$

À cette étape du calcul, le développement de la perturbation de la densité électronique (2.48) grâce à l'expression de la perturbation du potentiel effectif (2.52) donne :

$$\delta \hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega) = \int_{\mathbf{r}'} \hat{\chi}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta \hat{v}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' + \int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} \hat{\chi}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \omega) \hat{f}_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}_2, \omega) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \quad (2.54)$$

où \hat{f}_{Hxc} représente le noyau de Hartree, et d'échange et corrélation. Cette quantité est définie telle que :

$$\hat{f}_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \hat{f}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \quad (2.55)$$

L'expression de la perturbation de la densité électronique est à la fois connue dans le système des électrons interagissants (2.46), et des électrons non-interagissants (2.54). L'égalité de ces deux expressions conduit à celle de la fonction de réponse du système des électrons interagissants :

$$\hat{\chi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \hat{\chi}_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} \hat{\chi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \omega) \hat{f}_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) \hat{\chi}_{\text{KS}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \quad (2.56)$$

Lorsque le noyau de Hartree, et d'échange et corrélation est nul, les transitions électroniques sont exactement égales à celles données par le système Kohn-Sham à l'état fondamental. Leurs forces d'oscillateur sont alors données par les pôles de $\hat{\chi}_{\text{KS}}$. Dans le cas contraire, les énergies d'excitation sont corrigées par le noyau de Hartree, et d'échange et corrélation, et les forces d'oscillateur des transitions sont données par les pôles de $\hat{\chi}$.

2.6 Résolution du problème dépendant du temps

2.6.1 Approximation adiabatique

Aucune expression analytique n'existe pour le potentiel d'échange et corrélation dépendant du temps. On travaille donc souvent dans l'approximation adiabatique [62], et son expression est évaluée à chaque pas de temps pour une densité électronique donnée :

$$v_{xc}^{\text{adia}}(\mathbf{r}, t) = v_{xc}(\mathbf{r}) \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r}, t)} \quad (2.57)$$

En faisant cette approximation, on suppose que le système est localement proche de l'équilibre à chaque pas de temps. Le rayonnement laser utilisé pour perturber le système se doit donc d'être de faible amplitude (2.5).

Suivant la théorie de la réponse linéaire (§2.5), seul le noyau d'échange et corrélation f_{xc} est touché par l'approximation adiabatique. Son expression devient :

$$f_{xc}^{\text{adia}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \delta(t - t') \quad (2.58)$$

La simplicité de cette approximation permet de rendre après transformée de Fourier, le noyau d'échange et corrélation f_{xc}^{adia} indépendant de la fréquence ω . Par conséquent, le noyau de Hartree et d'échange et corrélation, (2.55) devient également indépendant de la fréquence. Les calculs en deviennent simplifiés.

$$\begin{aligned} \hat{f}_{Hxc}^{\text{adia}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= f_{Hxc}^{\text{adia}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &= \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}^{\text{adia}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (2.59)$$

2.6.2 Équations aux valeurs propres

Comme l'a montré la théorie de la réponse linéaire, la résolution d'un tel système revient à trouver les pôles du facteur de réponse (2.56). Dans un premier temps, les solutions du système Kohn-Sham indépendant du temps sont recherchées par la méthode du champ auto-cohérent (§1.4.5). Les vecteurs propres $\{\psi_i\}_{i \in [1, N]}$ et les valeurs propres associées $\{\varepsilon_i\}_{i \in [1, N]}$ sont donc obtenues et utilisées pour calculer le facteur de réponse (2.56). Suivant cette approche, Casida [62, 68] montra que lorsque le noyau d'échange et corrélation était indépendant de la fréquence — cas de l'approximation adiabatique —, alors chercher les pôles du facteur de réponse revenait à résoudre un système d'équations aux valeurs propres sous la forme :

$$\sum_{p'=1}^{\infty} \sum_{q'=1}^{\infty} M_{pq, p'q'} [f_{Hxc}^{\text{adia}}] X_{p'q'} = \Omega_{pq}^2 X_{pq} \quad (2.60)$$

où p, p' et q, q' représentent respectivement des indices d'orbitales occupées et non-occupées, pour une base d'orbitales dont la taille tend vers l'infini, et $M_{pq, p'q'}$ un élément de la matrice opérateur s'écrivant tel que :

$$M_{pq, p'q'} [f_{Hxc}^{\text{adia}}] = 2W_{pq, p'q'} [f_{Hxc}^{\text{adia}}] \sqrt{\omega_{p \rightarrow q} \omega_{p' \rightarrow q'}} + \omega_{p \rightarrow q}^2 \delta_{(pq)(p'q')} \quad (2.61)$$

L'élément de matrice $W_{pq, p'q'}$ est fonction du noyau de Hartree et d'échange et corrélation, lui même indépendant de la fréquence tel que :

$$W_{pq, p'q'} [f_{Hxc}^{\text{adia}}] = \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \xi_p^*(\mathbf{r}) \xi_{p'}^*(\mathbf{r}') f_{Hxc}^{\text{adia}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \xi_q(\mathbf{r}') \xi_{p'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.62)$$

X_{pq} et Ω_{pq} représentent respectivement quant à eux les vecteurs et valeurs propres. La résolution de cette équation permet d'accéder d'une part aux énergies d'excitations ou valeurs propres de l'équation (2.60), et d'autre part aux forces d'oscillateurs, elles mêmes extraites des vecteurs propres X_{pq} .

Chapitre 3

De la transition électronique aux transitions vibrationnelles : le couplage vibronique

Sommaire

3.1	De la transition électronique aux transitions vibrationnelles . . .	37
3.1.1	Transition électronique	37
3.1.2	Couplage des transitions vibrationnelles aux transitions électroniques	38
3.2	Le couplage vibronique	38
3.2.1	Description du hamiltonien nucléaire	39
3.2.2	Approximation harmonique	40
3.2.3	Spectre d'excitations vibrationnelles	41
3.3	Point de vue spectral	42
3.3.1	Spectre de transitions électroniques	42
3.3.2	Spectre de transitions vibrationnelles	43

La résolution par la TD-DFT de l'équation de Schrödinger dépendant du temps a permis de calculer au chapitre précédent (§2), les excitations verticales entre l'état fondamental et les différents états excités. Ce calcul donnait alors accès aux énergies d'excitation, et aux forces d'oscillateur qui leur étaient associées. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux transitions entre les différents niveaux vibrationnels, de l'état fondamental vers les états excités.

3.1 De la transition électronique aux transitions vibrationnelles

3.1.1 Transition électronique

Une transition purement électronique correspond à une excitation ou désexcitation verticale entre l'état fondamental — état singulet S_0 —, et un état singulet excité, noté S_j où l'indice j strictement positif représente le numéro de l'état considéré. La TD-DFT dont le principe a été détaillé lors du chapitre précédent (§2), permet de calculer ce type de transitions. Dans le cas du processus d'absorption (FIG. 3.1), l'excitation verticale part de la position d'équilibre de l'état fondamental S_0 , pour rejoindre un point de la courbe potentielle de l'état excité considéré S_j — la figure 3.1 montre le cas $j = 1$ —. Dans le cas du processus d'émission, et notamment du processus de fluorescence (FIG. 3.1), la désexcitation verticale part de la position d'équilibre de

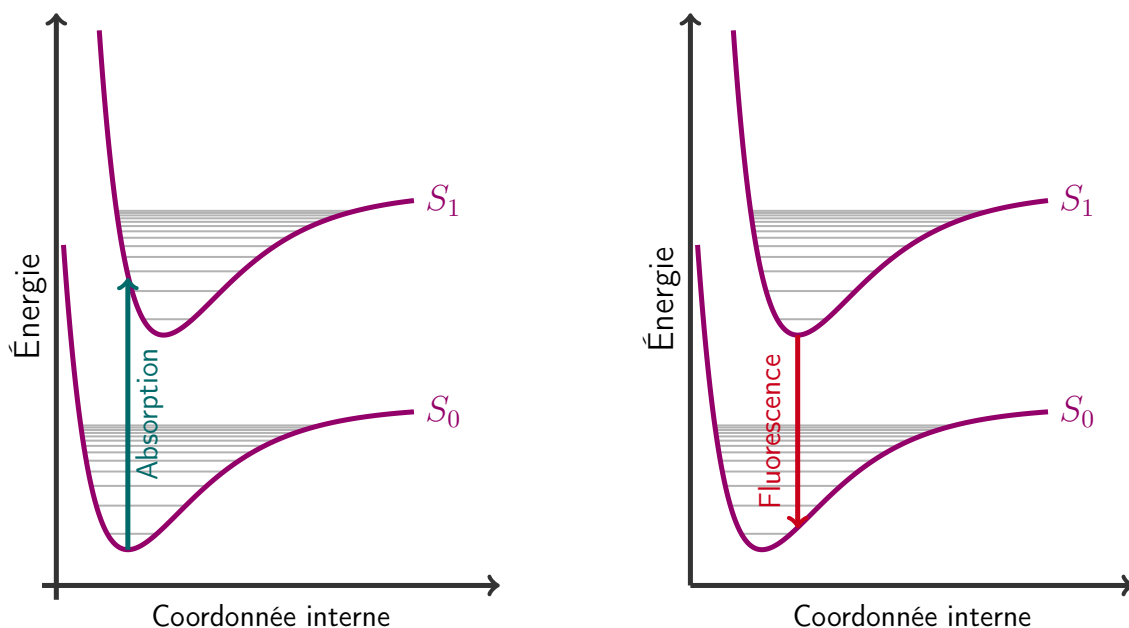


FIGURE 3.1 – Transition verticale entre l'état fondamental S_0 , et le premier état singulet excité S_1 . Processus d'absorption et d'émission.

l'état singulet excité S_j — la figure 3.1 montre $j = 1$ —, pour rejoindre un point de la courbe potentielle de l'état fondamental S_0 . Le calcul des transitions verticales est une première approche permettant l'obtention des spectres d'absorption ou d'émission. Cette première approche se révèle souvent suffisante pour décrire les propriétés spectroscopiques d'un système chimique, cependant certains systèmes nécessitent tout de même de coupler les transitions vibrationnelles aux transitions électroniques.

3.1.2 Couplage des transitions vibrationnelles aux transitions électroniques

En réalité, une excitation électronique est toujours couplée avec des transitions vibrationnelles. Par différence avec une transition purement électronique, une transition vibrationnelle est une excitation ou désexcitation verticale entre un niveau vibrationnel, noté ν de l'état fondamental S_0 , et un niveau vibrationnel, noté μ d'un état singulet excité S_j . Ces transitions vibrationnelles, en absorption ou en émission (FIG. 3.2) sont une seconde réponse à la modélisation spectroscopique. Elles seront ici étudiées dans le cadre du couplage vibronique, faisant d'une part intervenir l'approximation de Born-Oppenheimer [16], et d'autre part la description du système nucléaire par un potentiel harmonique [63].

3.2 Le couplage vibronique

Comme son nom l'indique, le couplage vibronique fait le lien entre le système électronique suivant l'approximation de Born-Oppenheimer [16], et le système vibrationnel dans cette même approximation.

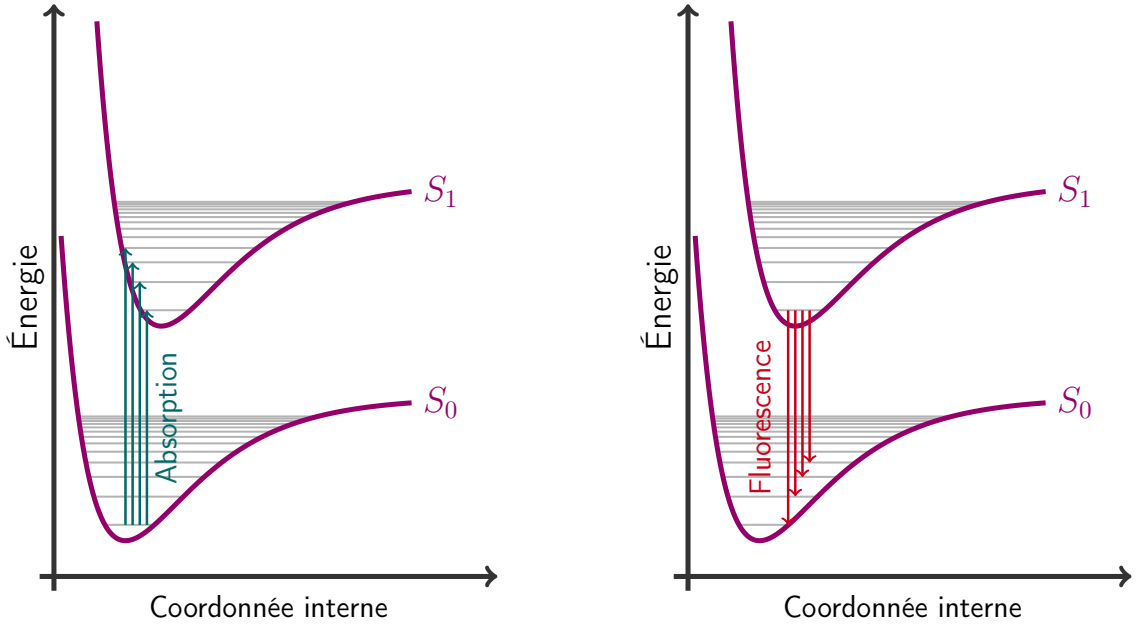


FIGURE 3.2 – Transitions vibrationnelles entre l'état fondamental S_0 , et le premier état singlet excité S_1 . Processus d'absorption et d'émission.

3.2.1 Description du hamiltonien nucléaire

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [16], les mouvements des noyaux et ceux des électrons sont découplés. Le système électronique a déjà été étudié au paragraphe 1.1.2; le système nucléaire est à présent traité. On procède ainsi de façon quasi-statique, en résolvant pas à pas l'équation régie par le hamiltonien électronique, puis en se servant des éléments obtenus pour résoudre l'équation régie par le hamiltonien nucléaire. On parle d'approximation adiabatique [69]. Suivant de telles considérations, le hamiltonien nucléaire s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_n \quad (3.1)$$

où \hat{T}_n est l'opérateur énergie cinétique appliqué aux N_n noyaux du système, et \hat{V}_n l'opérateur potentiel appliqué à ces mêmes noyaux. L'opérateur énergie cinétique décrit le mouvement des noyaux et s'exprime tel que :

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^{N_n} -\frac{1}{2m_\alpha} \Delta_{\mathbf{r}_\alpha} \quad (3.2)$$

avec m_α la masse du noyau α . Pour de plus amples commodités, on travaille habituellement en coordonnées normales¹. On passe alors de N_n coordonnées à $N_q = 3N_n - 6$ coordonnées². L'opérateur énergie cinétique s'écrit en conséquence :

$$\hat{T}_n = \sum_{k=1}^{N_q} -\frac{1}{2\mu_k} \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} \quad (3.3)$$

1. Coordonnée interne adaptée à la symétrie du hessien de la surface d'énergie potentielle.

2. Nombre de degrés de liberté de la molécule. Pour une molécule linéaire, le nombre de degrés de liberté est $3N_n - 5$.

avec q_k la k ième coordonnée normale, et μ_k la masse réduite associée.

Suivant l'approximation adiabatique, l'opérateur potentiel, noté \hat{V}_n est égal à la valeur propre du hamiltonien électronique (1.10) notée E , fonction des coordonnées nucléaires. Sur la base des N_q coordonnées normales, ce potentiel s'écrit :

$$\hat{V}_n = E(q_1, \dots, q_{N_q}) \quad (3.4)$$

3.2.2 Approximation harmonique

On suppose l'opérateur potentiel (3.4) développable en série de Taylor au voisinage de la position d'équilibre $\{q_k^{eq}\}_{k \in [1, N_q]}$. Dans l'approximation harmonique, ce potentiel est tronqué à l'ordre deux. Son expression devient :

$$\begin{aligned} \hat{V} &= E(q_1^{eq}, \dots, q_{N_q}^{eq}) \\ &+ \underbrace{\mathbf{J}_E(q_1^{eq}, \dots, q_{N_q}^{eq})}_{=0} \begin{pmatrix} q_1 - q_1^{eq} \\ \vdots \\ q_{N_q} - q_{N_q}^{eq} \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} q_1 - q_1^{eq}, \dots, q_{N_q} - q_{N_q}^{eq} \end{pmatrix} \mathbf{H}_E(q_1^{eq}, \dots, q_{N_q}^{eq}) \begin{pmatrix} q_1 - q_1^{eq} \\ \vdots \\ q_{N_q} - q_{N_q}^{eq} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.5)$$

On note qu'au voisinage de la position d'équilibre, le vecteur jacobien de l'énergie \mathbf{J}_E est nul. La matrice hessienne de l'énergie \mathbf{H}_E regroupe les termes du second ordre.

Le système étant posé et traduit sous forme mathématique, les solutions de l'équation aux valeurs propres (3.6) sont recherchées sous la forme d'une fonction d'onde polynucléaire, notée $\chi_\nu(q_1, \dots, q_{N_q})$.

$$\hat{\mathcal{H}}_n \chi_\nu = \varepsilon_\nu \chi_\nu \quad (3.6)$$

où $\{\varepsilon_\nu\}_{\nu \in [1, N_q]}$ et $\{\chi_\nu\}_{\nu \in [1, N_q]}$ sont les N_q valeurs et vecteurs propres de cet hamiltonien nucléaire.

Les solutions de cette équation aux valeurs propres (3.6) sont ainsi recherchées sous la forme d'un produit de polynômes de Hermite. En unités atomiques, la ν ième fonction d'onde vibrationnelle s'exprime telle que :

$$\chi_\nu(q_1, \dots, q_{N_q}) = \prod_{k=1}^{N_q} \left(\frac{\sqrt{2\nu_k}}{2^{\nu_k} \nu_k!} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} z_k^2\right) \mathfrak{h}_{\nu_k}(z_k), \quad z_k = \frac{\sqrt{2\pi\nu_k}}{q_k} \quad (3.7)$$

avec \mathfrak{h}_{ν_k} , le ν_k ième polynôme de Hermite.

Cette base de fonctions d'onde vibrationnelle $\{\chi_\nu\}_{\nu \in [1, N_q]}$ est choisie pour respecter la condition d'orthonormalisation :

$$\forall \{\nu, \mu\} \in [1, N_q]^2 \quad \langle C_\mu \chi_\mu | C_\nu \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (3.8)$$

où $\{C_\nu\}_{\nu \in [1, N_q]}$ et $\{C_\mu\}_{\mu \in [1, N_q]}$ sont deux familles de constantes de normalisation préalablement choisies pour normaliser les fonctions d'onde vibrationnelle.

3.2.3 Spectre d'excitations vibrationnelles

On définit au préalable deux jeux de coordonnées normales $\{q_k\}_{k \in [1, N_q]}$, et $\{q'_k\}_{k \in [1, N_q]}$ engendrés par deux états électroniques e et e' différents :

$$\begin{aligned} e & \rightarrow e' \\ (q_1, \dots, q_{N_q}) & \mapsto (q'_1, \dots, q'_{N_q}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

L'excitation vibrationnelle entre le ν ème niveau vibrationnel de l'état électronique non primé e , et le μ ème niveau vibrationnel de l'état électronique primé e' [70] est fonction de l'intégrale :

$$\Theta_{\nu \rightarrow \mu} = \int_{q_1} \cdots \int_{q_{N_q}} \chi_{\mu}^*(q'_1, \dots, q'_{N_q}) \theta_{e \rightarrow e'}(q_1, \dots, q_{N_q}) \chi_{\nu}(q_1, \dots, q_{N_q}) dq_1 \dots dq_{N_q} \quad (3.10)$$

où $\theta_{e \rightarrow e'}$ représente le moment dipolaire de transition entre l'état électronique non primé, et l'état électronique primé. Ce moment dipolaire de transition [70] est développable en série et s'exprime tel que :

$$\theta_{e \rightarrow e'}(q_1, \dots, q_{N_q}) = \theta_0 + \sum_{k=1}^{N_q} \theta_k q_k + \sum_{k=1}^{N_q} \sum_{l=1}^{N_q} \theta_{k,l} q_k q_l + \cdots \quad (3.11)$$

Un dernier paramètre reste encore à être élucidé : le passage des coordonnées primées, décrivant l'état électronique primé, aux coordonnées non primées, décrivant l'état électronique non primé. D'après les travaux de Duschinsky en 1934 [71], ce passage s'effectue aisément par une opération matricielle :

$$\begin{pmatrix} q'_1 \\ \vdots \\ q'_{N_q} \end{pmatrix} = \mathbf{J} \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_{N_q} \end{pmatrix} + \mathbf{K} \quad (3.12)$$

où \mathbf{J} et \mathbf{K} sont respectivement la matrice de transformation de Duschinsky, et le vecteur position d'équilibre de déplacement. Les éléments de la matrice \mathbf{J} , et du vecteur \mathbf{K} se déduisent de la résolution de l'équation aux valeurs propres (3.6) dans l'approximation harmonique.

À ce point-là, le « spectre bâton d'absorption³ » [70] σ_{abs} construit à partir des transitions vibrationnelles s'obtient grâce à l'expression :

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{4}{3} \pi^2 \omega \sum_{\nu=1}^{N_q} \sum_{\mu=1}^{N_q} \mathbf{p}_{\mu} |\Theta_{\nu \rightarrow \mu}|^2 \delta(\omega - \omega_{\nu \rightarrow \mu}) \quad (3.13)$$

où $\omega_{\nu \rightarrow \mu}$ représente la différence énergétique entre le niveau vibrationnel μ de l'état primé, et le niveau vibrationnel ν de l'état non primé. Il s'exprime tel que :

$$\omega_{\nu \rightarrow \mu} = \varepsilon_{\mu} - \varepsilon_{\nu} \quad (3.14)$$

où ε_{ν} et ε_{μ} sont les valeurs propres de l'équation (3.6). \mathbf{p}_{μ} est l'expression de la statistique de Boltzmann, de l'état vibrationnel μ , de l'état électronique primé. La statistique de Boltzmann est une fonction de la température ici utilisée pour mesurer les populations des différents niveaux vibrationnels de l'état électronique primé.

3. Spectre construit à partir d'une somme de fonctions de Dirac.

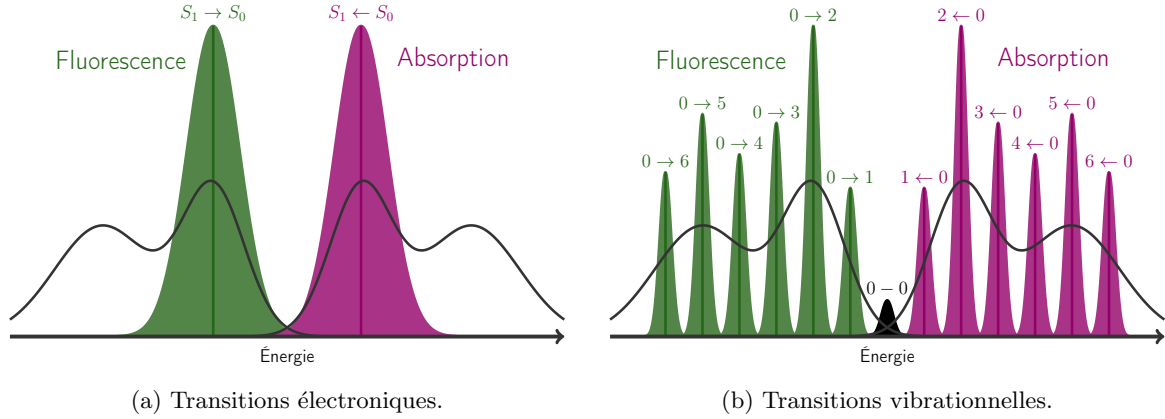


FIGURE 3.3 – Bande complexe d’absorption et de fluorescence simulées grâce aux transitions électroniques (3.3a), et aux transitions vibrationnelles (3.3b).

Suivant l’approximation de Franck-Condon [72], approximation qui consiste à considérer qu’une transition entre deux états électroniques se produit sans que les noyaux aient le temps de se mouvoir, l’expression (3.11) se simplifie et donne :

$$\theta_{e \rightarrow e'}^{\text{FC}} \equiv \theta_{e \rightarrow e'}^{\text{FC}}(q_1, \dots, q_{N_q}) = \theta_0 \quad (3.15)$$

Dans l’approximation de Franck-Condon, le moment dipolaire de transition (3.15) est indépendant des coordonnées normales. Les calculs de l’intégrale (3.10) en deviennent grandement simplifiés. L’expression du spectre d’absorption devient alors :

$$\sigma_{\text{abs}}^{\text{FC}}(\omega) = \frac{4}{3} \pi^2 \omega \sum_{\nu=1}^{N_q} \sum_{\mu=1}^{N_q} \mathbf{p}_{\mu} |\Theta_{\nu \rightarrow \mu}^{\text{FC}}|^2 \delta(\omega - \omega_{\nu \rightarrow \mu}) \quad (3.16)$$

De la même façon, le « spectre bâton de fluorescence » [70] σ_{fluor} peut être calculé. En unité atomique, son expression se déduit de la relation de proportionnalité suivante :

$$\sigma_{\text{fluor}}(\omega) \propto \omega^4 \sum_{\nu=1}^{N_q} \sum_{\mu=1}^{N_q} \mathbf{p}_{\mu} |\Theta_{\mu \rightarrow \nu}|^2 \delta(\omega + \omega_{\mu \rightarrow \nu}) \quad (3.17)$$

qui dans l’approximation de Franck-Condon donne :

$$\sigma_{\text{fluor}}^{\text{FC}}(\omega) \propto \omega^4 \sum_{\nu=1}^{N_q} \sum_{\mu=1}^{N_q} \mathbf{p}_{\mu} |\Theta_{\mu \rightarrow \nu}^{\text{FC}}|^2 \delta(\omega + \omega_{\mu \rightarrow \nu}) \quad (3.18)$$

3.3 Point de vue spectral

3.3.1 Spectre de transitions électroniques

Dans le cas où le spectre expérimental d’un système chimique, en absorbance ou en fluorescence révèle une bande d’absorption ou de fluorescence « de forme simple », une transition électronique est capable de décrire correctement cette même bande. Un simple profil gaussien centré sur la transition verticale en question permet alors de reproduire la structure de cette

bande d'absorption ou de fluorescence. On suppose alors une transition électronique verticale entre un état singulet S_i , et un état singulet S_j , d'énergie $\omega_{i \rightarrow j}$, et de force d'oscillateur $f_{i \rightarrow j}$. L'expression de la bande spectrale $\sigma_{i \rightarrow j}$ résultante sera proportionnelle à une fonction gaussienne telle que :

$$\sigma_{i \rightarrow j}(\omega) \propto \frac{f_{i \rightarrow j}}{\eta_{\text{réd}} \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_{i \rightarrow j})^2}{\eta_{\text{réd}}^2}\right), \quad \eta_{\text{réd}} = \frac{\eta}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (3.19)$$

où η , représente la largeur à mi-hauteur de la fonction gaussienne, ou largeur de bande. Ce paramètre est choisi de façon empirique par confrontation avec l'expérience.

En revanche, dans le cas où le spectre expérimental d'un système chimique, en absorbance ou en fluorescence révèle une bande d'absorption ou de fluorescence complexe, la seule prise en compte de la transition électronique ne suffit plus à reproduire la structure de bande. En effet, une et une seule transition électronique décrit ce massif complexe (FIG. 3.3a). Afin d'affiner le modèle, la prise en compte des transitions vibrationnelles est nécessaire.

3.3.2 Spectre de transitions vibrationnelles

Dans le cas d'une structure de bande complexe, observée expérimentalement en absorption ou en émission, les transitions vibrationnelles doivent être prises en compte lors de la construction du modèle. Ce modèle, beaucoup plus complet que le précédent (§3.3.1), nécessite toutefois des temps de calcul beaucoup plus importants. En effet, il est nécessaire de connaître à la fois la structure vibrationnelle de l'état fondamental, et celle de l'état excité. Malheureusement, à l'heure actuelle, aucun logiciel ne dispose d'une implémentation analytique du hessien à l'état excité; $5N_q$ points d'énergie calculés grâce à la TD-DFT sont donc nécessaires pour aboutir au hessien de l'état excité.

Lorsqu'un tel calcul est mené, chaque transition vibrationnelle est représentée par un profil gaussien (FIG. 3.3b) [70]. Suivant l'approximation de Franck-Condon [72], la bande d'absorption (3.16) est par conséquent modélisée par une somme de fonctions gaussiennes telle que :

$$\sigma_{\text{abs}}^{\text{FC}}(\omega) \propto \omega \sum_{\nu=1}^{N_q} \sum_{\mu=1}^{N_q} \mathbf{p}_{\mu} |\Theta_{\nu \rightarrow \mu}^{\text{FC}}|^2 g(\omega - \omega_{\nu \rightarrow \mu}) \quad (3.20)$$

où g est une fonction gaussienne dont l'expression est :

$$g(\omega) = \frac{1}{\eta_{\text{réd}} \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\omega^2}{\eta_{\text{réd}}^2}\right), \quad \eta_{\text{réd}} = \frac{\eta}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (3.21)$$

avec η la largeur à mi-hauteur de la fonction gaussienne, une fois de plus choisie de façon empirique.

Suivant la même approche, l'expression d'une bande de fluorescence (3.18) [70] dans l'approximation de Franck-Condon [72] sera :

$$\sigma_{\text{fluo}}^{\text{FC}}(\omega) \propto \omega^4 \sum_{\nu=1}^{N_q} \sum_{\mu=1}^{N_q} \mathbf{p}_{\mu} |\Theta_{\mu \rightarrow \nu}^{\text{FC}}|^2 g(\omega + \omega_{\mu \rightarrow \nu}) \quad (3.22)$$

Bien que coûteuse, la prise en compte du couplage vibronique est nécessaire à la simulation de bandes spectrales dont la structure est complexe.

Chapitre 4

Effet de solvant

Sommaire

4.1	Modèle explicite	45
4.1.1	Présentation du modèle	45
4.1.2	Avantage et inconvénient de la solvation explicite	45
4.2	Modèle implicite	46
4.2.1	Origine du modèle et bilan énergétique	46
4.2.2	Modèle du <i>continuum</i> polarisable et énergie électrostatique	47
4.2.3	Solvation à l'état excité — Quelques éléments	48

Dans les chapitres précédents (§1, 2, 3), les considérations théoriques évoquées n'ont pas fait mention d'effet de solvant. Et pour cause, chaque système chimique mentionné était traité de manière isolé, comme le serait un système dans le vide. Une grande majorité des expériences, et des données expérimentales tenues à notre disposition sont toutefois menées en phase solvatée. Pour cette raison, ce chapitre se focalisera sur l'intégration des effets de solvant lors de l'étude quantique des systèmes chimiques.

4.1 Modèle explicite

4.1.1 Présentation du modèle

Le modèle quantique explicite (FIG. 4.1a) est la première approche à laquelle on pourrait penser afin de quantifier les effets de solvant. Il consiste à introduire autour du système chimique à étudier, des molécules explicites de solvant, puis à résoudre l'équation régie par le hamiltonien électronique (1.10) résultant.

4.1.2 Avantage et inconvénient de la solvation explicite

Le principal avantage de cette méthode est la prise en compte d'interactions spécifiques soluté-solvant, telles que les liaisons hydrogène, interactions qui sont dans certains cas nécessaires pour modéliser certaines propriétés. Cette approche permet également de connaître la structure des différentes couches de solvation se positionnant autour du soluté, structure nécessaire à l'étude des cages de solvation. Le désavantage majeur de cette approche est l'augmentation du nombre de degrés de liberté du système chimique à traiter. Cette augmentation du nombre de degrés de liberté va non seulement accroître le temps de calcul d'une façon importante, mais va également multiplier le nombre de *minima* de la surface d'énergie potentielle. En conséquence,

l'étude se complexifie et se doit d'être complétée par une approche statistique. L'exploration de la surface d'énergie potentielle s'opère alors grâce à des méthodes de dynamique quantique, qui au jour d'aujourd'hui sont bien trop coûteuses en terme de temps de calcul.

4.2 Modèle implicite

4.2.1 Origine du modèle et bilan énergétique

Par différence avec le modèle explicite, le modèle implicite [73, 74] ne fait intervenir aucune nouvelle entité moléculaire autre que le système chimique considéré. Ce dernier est en effet plongé à l'intérieur d'un *continuum* diélectrique — solvant liquide équilibré en température et pression —, qui à lui seul sera capable de modéliser les effets de solvant. Le soluté comme le solvant sont alors séparés à l'aide d'une cavité de taille et de géométrie définies selon le modèle.

Sur ce sujet, différentes approches existent. On notera entre autres celle de Truhlar et de ses collaborateurs appelée SMD [75], ou bien les différentes variantes mises au point par Klamt. On mentionnera alors le « *Conductor like Screening Model* », plus communément connu sous l'acronyme COSMO [76], ou bien son évolution baptisée COSMO-RS [77, 78], très utilisée dans l'industrie pour accéder à certaines propriétés thermodynamiques. Cette étude se focalisera cependant sur l'approche utilisée dans les différentes applications détaillées par la suite, le modèle du *continuum* polarisable ou « *Continuum Polarizable Model* », plus connu sous l'acronyme PCM [74].

Indépendamment de l'approche suivie, l'énergie de solvation se quantifie sous la forme d'un bilan en terme d'enthalpie libre. Ainsi l'enthalpie libre de solvation, notée ΔG_{sol} se décompose sous la forme :

$$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{él}} + \Delta G_{\text{rép}} + \Delta G_{\text{disp}} \quad (4.1)$$

Au regard de ce bilan, plusieurs aspects énergétiques entrent en compte afin de modéliser les différentes contributions engendrées par les interactions soluté-solvant :

1. Le premier aspect à prendre en compte est l'énergie de formation de la cavité, cavité elle-même formée par le solvant autour du soluté. En terme d'enthalpie libre, ce terme s'appelle enthalpie libre de cavitation et est noté G_{cav} . L'énergie de cavitation se calcule une fois le cycle SCF terminé. La formulation de l'énergie de formation de la cavité utilisée dans le modèle du *continuum* polarisable est celle donnée par Pierotti [79].
2. Le second et troisième aspect prend en compte les termes énergétiques de répulsion et de dispersion, respectivement notés $G_{\text{rép}}$ et G_{disp} . Le premier modélise la réorganisation du solvant, et est calculé dans le cadre du modèle PCM par l'expression donnée par Amovilli et Mennucci [80]. Le second correspond aux forces de dispersion entre le solvant et la molécule, et s'exprime dans l'approche PCM par l'expression développée par McWeeny [80, 81]. Ces deux termes sont également calculés une fois le cycle SCF terminé.
3. Le dernier aspect pris en compte relève de l'électrostatique et est noté $G_{\text{él}}$. Ce terme prend directement en compte l'organisation de la distribution de charge sous l'influence du solvant. Par différence avec les autres termes mentionnés précédemment, ce dernier terme est calculé durant la procédure SCF.

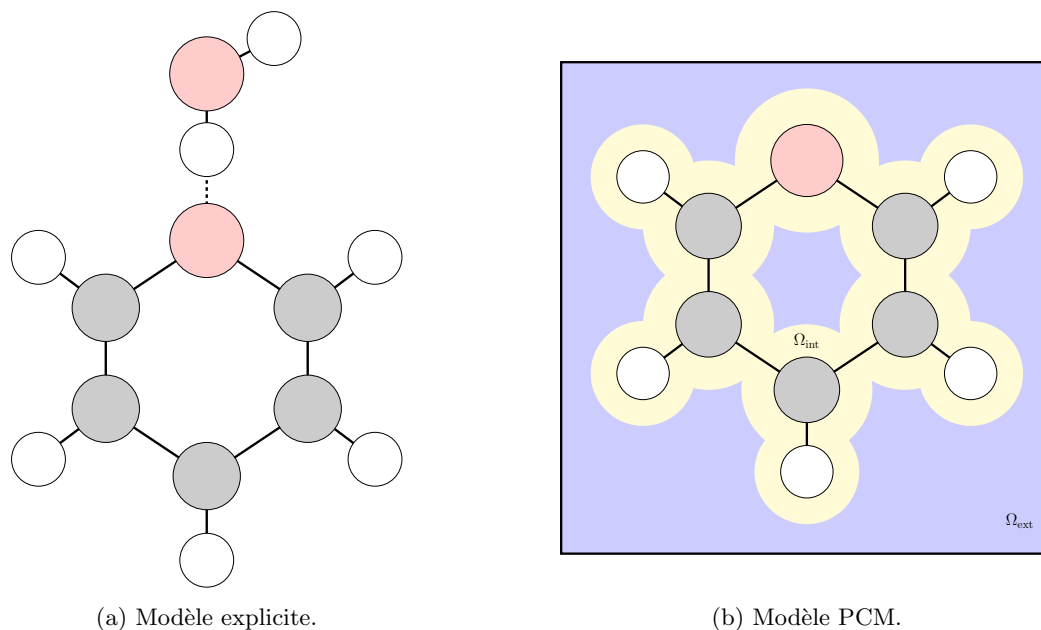


FIGURE 4.1 – Représentation schématique de deux modèles différents de solvation. (4.1a) Exemple de solvation explicite : un soluté solvate par une molécule de solvant. (4.1b) Le modèle implicite enferme le soluté dans sa cavité Ω_{int} , elle-même plongée dans un *continuum* diélectrique Ω_{ext} .

4.2.2 Modèle du *continuum* polarisable et énergie électrostatique

Le hamiltonien de Schrödinger indépendant du temps prend alors en compte un opérateur supplémentaire, l'équation aux valeurs propres à résoudre est sous la forme :

$$\left[\hat{\mathcal{H}} + \hat{V}_\sigma \right] \Psi = E\Psi \quad (4.2)$$

où $\hat{\mathcal{H}}$ représente le hamiltonien électronique (1.4), et \hat{V}_σ capable de modéliser les effets de solvant. Pour un système à N électrons, E est la valeur propre associée à la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$, comme détaillé au paragraphe 1.1.2. L'opérateur \hat{V}_σ , introduit dans l'équation (4.2) sera par la suite traité dans le cas du modèle PCM [74].

La première étape du modèle du *continuum* polarisable est la définition d'une cavité. Le soluté est introduit dans un espace confiné dans lequel règne le vide. Cet espace est noté Ω_{int} , et sa permittivité est ϵ_{int} . L'extérieur de cet espace, noté Ω_{ext} est plongé dans un diélectrique continu de permittivité ϵ_{ext} (FIG. 4.1b). Par différence avec le milieu intérieur, le milieu extérieur est en général vu comme anisotrope.

Le volume de cette cavité peut être défini de différentes façons. Une façon simple de procéder serait de choisir une surface d'isodensité engendrée par la densité électronique [82, 83]. Le seul paramètre à prendre en compte serait alors la valeur de cette isodensité, typiquement choisie entre 4×10^{-4} et 10×10^{-4} u.a. Cette « élégante » approche est cependant peu utilisée, en raison des problèmes qu'elle peut engendrer lors de la convergence SCF.

Le volume de cette cavité peut également être défini par des « emboîtements » de sphères centrées sur chaque atome [74], et dont les rayons sont tabulés. Cependant, ce genre de définition introduit des discontinuités au niveau du raccordement entre deux sphères. Des solutions apportées par York et Karplus [84], prenant en compte un lissage gaussien au niveau de la jonction entre deux sphères [85], existent et sont actuellement utilisées dans certains logiciels.

En général, la surface de cette cavité est vue comme une distribution surfacique σ de charges électrostatiques [86, 87] vérifiant la relation :

$$dq = \sigma(\mathbf{r})dS(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

où dq représente la charge ponctuelle associée à l'élément de surface dS .

Cette distribution de charges électrostatiques obéit à la loi locale de Poisson :

$$\begin{cases} \operatorname{div} [\boldsymbol{\epsilon}_{\text{int}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} V_{\sigma}(\mathbf{r})] = -4\pi\rho(\mathbf{r}), & \text{sur } \Omega_{\text{int}} \\ \operatorname{div} [\boldsymbol{\epsilon}_{\text{ext}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} V_{\sigma}(\mathbf{r})] = 0, & \text{sur } \Omega_{\text{ext}} \end{cases} \quad (4.4)$$

avec V_{σ} le potentiel électrostatique engendré par la distribution de charges, et ρ la densité électronique engendrée par le soluté. La résolution de ce système d'équations, en tenant compte de la continuité des solutions au niveau de la cavité, s'exprime sous la forme de fonctions de Bessel. Ces dernières permettent de remonter à l'expression du potentiel électrostatique.

Ce même potentiel électrostatique V_{σ} s'exprime en fonction de la distribution surfacique de charges électrostatiques telles que :

$$V_{\sigma}(\mathbf{r}) = \int_S \frac{\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dS(\mathbf{r}') \quad (4.5)$$

Par résolution d'une équation aux valeurs propres, il est possible de calculer la distribution surfacique de charge σ , puis de calculer la contribution électrostatique de l'énergie de solvation. Cette contribution à l'énergie de solvation est calculée durant la procédure SCF (§1.4.5), car elle dépend de la densité électronique du soluté. On parle de champ auto-cohérent de réaction ou « Self-Consistent Reaction Field », plus connu sous l'acronyme SCRF.

4.2.3 Solvation à l'état excité — Quelques éléments

Le modèle PCM joue également un rôle important lors de l'estimation des transitions verticales entre différents états électroniques [74]. Le hamiltonien présenté par l'équation (4.2) s'adapte également à l'état excité. En conséquence, l'équation de Schrödinger dépendant du temps devient :

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[\hat{\mathcal{H}}(t) + \hat{V}_{\rho^{\text{el}}}(t) \right] \Psi, \quad \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) = \Psi_0(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (4.6)$$

où $\hat{\mathcal{H}}$ représente le hamiltonien électronique dépendant du temps, et $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$, la fonction d'onde polyélectronique solution de cette équation. Dans le cas de la réponse linéaire PCM, de l'anglais « *Linear Response* » PCM ou LR-PCM [88, 89], l'opérateur $\hat{V}_{\rho^{\text{el}}}$ est cette fois dépendant du temps, et modélise également la réorganisation du solvant autour du soluté à chaque pas de temps. Il s'écrit alors tel que :

$$V_{\rho^{\text{el}}}(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbf{r}'} \frac{\delta\rho^{\text{el}}(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.7)$$

où $\delta\rho^{\text{el}}$ représente la variation de densité électronique associée à la transition électronique considérée.

Afin de déterminer la valeur de la constante diélectrique à utiliser, une étude de cas nécessite d'être envisagée selon le processus spectroscopique à traiter, qu'il soit très rapide ou plus lent :

1. La durée du processus d'absorption est de l'ordre de 10^{-16} s. Ce dernier étant très rapide, les molécules de solvant n'ont pas le temps de se réorganiser autour du soluté. La permittivité du milieu extérieur peut donc être considérée comme indépendante du temps. On parle alors de réponse linéaire non à l'équilibre. À ce point là, on pose $\epsilon_{\text{ext}} = \epsilon_{\text{opt}}$, où ϵ_{opt} désigne la constante diélectrique à la fréquence optique considérée.
2. La durée du processus de fluorescence est elle de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-6} s. Ce processus étant plus lent, les molécules de solvant ont le temps de se réorganiser autour du soluté. La permittivité du milieu extérieur doit donc être considérée comme dépendant du temps. On parle alors de réponse linéaire à l'équilibre. On pose alors $\epsilon_{\text{ext}} = \epsilon_{\text{stat}}$, où ϵ_{stat} désigne la constante diélectrique statique.

Cette distinction étant faite, cette contribution électrostatique peut ensuite être mise en relation avec les équations aux valeurs propres régissant la TD-DFT, tout en suivant le formalisme de la réponse linéaire.

On note que d'autres approches dites « *State Specific* » PCM ou SS-PCM [90,91] permettent d'inclure le potentiel électrostatique engendré par la densité électronique de l'état excité dans la boucle de calcul SCRF. Cette approche beaucoup plus complexe ne sera toutefois pas utilisée.

Deuxième partie

Développement de nouveaux
modèles

Chapitre 5

Du spectre « bâton » au spectre de bandes : un modèle alliant l'expérience à la théorie

Sommaire

5.1	Déconvolution d'un spectre expérimental d'absorption	53
5.1.1	Relation entre la théorie et l'expérience	53
5.1.2	Bande d'absorption modèle	55
5.2	Convolution de bandes modèles d'absorption	56
5.2.1	Bande modèle d'absorption	56
5.2.2	De la bande de largeur fixe au spectre d'absorption	57
5.2.3	De la bande de largeur variable au spectre d'absorption	58
5.3	Mécanismes de construction d'un spectre d'absorption	59
5.3.1	Principe	59
5.3.2	Algorithmes de réduction aux moindres carrés non linéaires	60
5.3.3	Mise en œuvre de la méthode	60
5.4	Limites du modèle	63
5.4.1	Erreur sur la positionnement de la transition électronique	63
5.4.2	Cas du couplage vibronique	63

Les transitions électroniques entre l'état fondamental S_0 d'un système chimique, et ses états excités singulets $S_{i>0}$, calculées à partir d'une méthode quantique, donne naissance à « un spectre bâton » d'absorption. *A contrario*, un spectre d'absorption expérimental prend la forme d'un spectre bande. Le lien entre théorie et expérience peut se faire selon différentes approximations [92, 93].

5.1 Déconvolution d'un spectre expérimental d'absorption

5.1.1 Relation entre la théorie et l'expérience

Soit une transition électronique entre un état singulet S_i vers un autre état singulet $S_{j>i}$. L'intensité lumineuse dI absorbée suivant cette transition, par un gaz constitué d'atomes répartis

de façon homogène, sur une fine couche d'épaisseur dl est donnée par la relation :

$$dI = -I\alpha(\omega)dl \quad (5.1)$$

où I est l'intensité lumineuse du rayon incident, et α le coefficient d'absorption. Ce coefficient d'absorption obéit lui même à la relation :

$$\int_{\omega} \alpha(\omega)d\omega = N_i B_{i \rightarrow j} h\bar{\omega} \quad (5.2)$$

où N_i est le nombre d'atome par unité de volume¹ de l'état initial i , $B_{i \rightarrow j}$ le coefficient d'absorption d'Einstein dépendant de l'atome utilisé, et $\bar{\omega}$ l'énergie moyenne sur toutes les transitions vibrationnelles de l'état électronique i vers l'état électronique j . Ce coefficient d'Einstein est lui même fonction de la force d'oscillateur $f_{i \rightarrow j}$ suivant la relation :

$$B_{i \rightarrow j} = \frac{\pi e^2}{hc^2 m_e \bar{\omega}} f_{i \rightarrow j} \quad (5.3)$$

avec e la charge de l'électron, m_e sa masse, h la constante de Planck, et c la célérité de la lumière dans le vide. La combinaison des équations (5.2) et (5.3) permet alors d'en déduire l'expression de la force d'oscillateur tel que :

$$f_{i \rightarrow j} = \frac{m_e c^2}{N_i \pi e^2} \int_{\omega} \alpha(\omega)d\omega \quad (5.4)$$

La force d'oscillateur (5.4) est ici dépendante du coefficient d'absorption α du gaz, et non du coefficient d'absorption molaire ϵ avec lequel on travaille en solution. La relation entre α et ϵ s'obtient à partir de la relation (5.1). L'intégration de cette expression sur une couche d'atome de longueur l , pénétrée par un rayon lumineux d'intensité I_0 aboutit à la relation :

$$\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\alpha(\omega)l \quad (5.5)$$

L'intégration de cette même relation (5.1) pour une molécule en solution dont la concentration est notée c_0 est connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\epsilon(\omega)c_0 l \quad (5.6)$$

On note alors c_g la concentration d'un gaz d'atome à température de 273,15 K et à pression atmosphérique². La relation entre le coefficient d'absorption α d'un gaz, et le coefficient d'absorption molaire ϵ d'une molécule en solution se déduit des équations (5.5) et (5.6) telles que :

$$\alpha(\omega) = \epsilon(\omega)c_g \ln(10) \quad (5.7)$$

L'expression de la force d'oscillateur fonction du coefficient d'absorption molaire devient donc :

$$f_{i \rightarrow j} = \underbrace{\frac{m_e c^2 c_g \ln(10)}{N_i \pi e^2}}_{4,32 \times 10^{-9} \text{ mol cm L}^{-1}} \int_{\omega} \epsilon(\omega)d\omega \quad (5.8)$$

1. $N_i = 2,69 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ à la température de 273,15 K et à pression atmosphérique.

2. $c_g = \frac{1}{22,41} \text{ mol L}^{-1}$ à la température de 273,15 K et à pression atmosphérique.

Suivant ces considérations, un électron est vu comme un oscillateur possédant sa propre fréquence caractéristique. Lorsque cet oscillateur est excité par un champ électromagnétique de même fréquence, il entre en résonance. L'électron est alors excité d'un état vers un autre.

5.1.2 Bande d'absorption modèle

Plusieurs études expérimentales [94–96] ont montré par le passé qu'un spectre expérimental se déconvoluait en différentes bandes d'absorption se recouvrant les unes les autres [97]. En première approximation, chacune de ces bandes \mathfrak{B} dont la structure varie selon les transitions vibrationnelles impliquées, se caractérise par deux paramètres. Le premier est révélé comme étant la position du maximum d'absorption de la bande. Cette position s'exprime en unité d'énergie et se note $\omega_{0 \rightarrow 0}$. Elle représente l'énergie de la transition entre le niveau vibrationnel 0 de l'état fondamental, et le niveau vibrationnel 0 de l'état excité singulet considéré. Le second paramètre est l'intensité de la bande pour la position $\omega_{0 \rightarrow 0}$. Cette intensité est donnée par le coefficient d'absorption molaire ϵ à cette même position. Chaque bande \mathfrak{B} est donc caractérisée telle que :

$$\mathfrak{B} \begin{cases} \omega_{0 \rightarrow 0} \\ \epsilon_0 = \epsilon(\omega_{0 \rightarrow 0}) \end{cases} \quad (5.9)$$

L'aire \mathfrak{A} de chaque bande (5.9) s'obtient par intégration du coefficient d'absorption molaire ϵ sur le spectre tel que :

$$\mathfrak{A} = \int_{\omega} \epsilon(\omega) d\omega \quad (5.10)$$

La statistique a montré que le profil modèle ϵ_m de ces bandes d'absorption était à mi-chemin entre le profil gaussien ϵ_G et le profil lorentzien ϵ_L [98]. On parle de fonction pseudo-Voigt :

$$\epsilon_m(\omega) = \iota \cdot \epsilon_G(\omega) + (1 - \iota) \cdot \epsilon_L(\omega) \quad (5.11)$$

où $\iota \in [0, 1]$, représente la proportion de profil gaussien et lorentzien. En pratique, cette proportion est voisine de l'unité ($\iota \approx 1$) [98, 99]. Le coefficient d'absorption molaire de la bande modèle \mathfrak{B}_m devient :

$$\epsilon_m(\omega) \approx \epsilon_G(\omega) \quad (5.12)$$

Suivant cette approximation, chaque bande d'absorption est vue comme une fonction gaussienne (FIG. 5.1) normalisée et centrée sur l'énergie $\omega_{0 \rightarrow 0}$:

$$\epsilon_m(\omega) = \frac{\mathfrak{A}_m}{\eta_{\text{réd}} \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_{0 \rightarrow 0})^2}{\eta_{\text{réd}}^2}\right), \quad \eta_{\text{réd}} = \frac{\eta}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (5.13)$$

où η représente la largeur à mi-hauteur de la bande \mathfrak{B}_m , et \mathfrak{A}_m l'aire de cette même bande. Cette aire s'exprime alors telle que :

$$\mathfrak{A}_m = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\ln(2)} \right)^{\frac{1}{2}} \epsilon_0 \eta \quad (5.14)$$

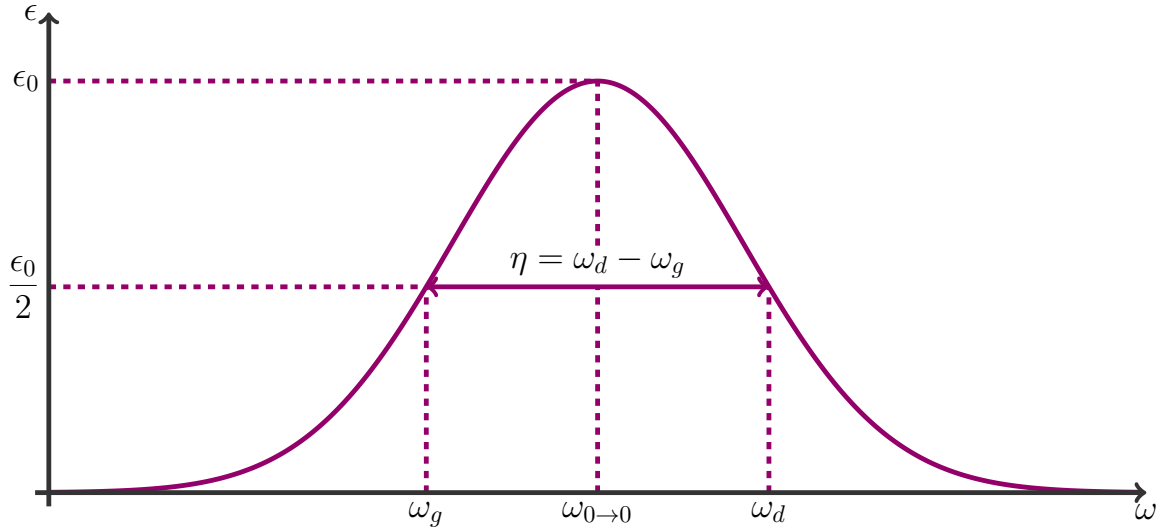


FIGURE 5.1 – Grandeurs caractéristiques d'une fonction gaussienne.

Les relations (5.8) et (5.10) permettent alors d'en déduire que la force d'oscillateur est directement proportionnelle à l'aire de la fonction gaussienne, fonction modèle d'une bande d'absorption. La force d'oscillateur modèle f_m , liée à cette même bande se déduit donc telle que :

$$f_m = \frac{m_e c^2 c_g \ln(10) \pi^{\frac{1}{2}}}{\underbrace{2N_i \pi e^2 \ln(2)^{\frac{1}{2}}}_{4,60 \times 10^{-9} \text{ mol cm L}^{-1}}} \epsilon_0 \eta \quad (5.15)$$

5.2 Convolution de bandes modèles d'absorption

La TD-DFT étant capable de fournir l'énergie $\omega_{0 \rightarrow j}$ de la transition électronique verticale entre l'état fondamental $S_{i=0}$ et les états excités $S_{j>0}$, ainsi que sa force d'oscillateur $f_{0 \rightarrow j}$, il peut être envisagé de reconstruire un spectre d'absorption UV-visible à partir de bandes modèles.

5.2.1 Bande modèle d'absorption

Comme le précise le paragraphe 5.1.2, les différentes bandes d'absorption peuvent être reconstruites à partir de fonctions gaussiennes, centrées sur la transition entre le niveau vibrationnel 0 de l'état fondamental, et ce même niveau vibrationnel appartenant cette fois à l'état l'état excité j considéré. Malheureusement l'énergie de cette transition vibrationnelle implique le calcul du hessien à l'état excité, calcul extrêmement coûteux en terme de temps, et de ressources informatiques comme discuté au paragraphe 3.3.2.

Par conséquent, l'énergie de la transition verticale $\omega_{0 \rightarrow j}$ sera ici prise comme centre de la bande. Cette approximation est valable lorsque les deux surfaces potentielles se superposent l'une l'autre, c'est-à-dire que les géométries de l'état fondamental et de l'état excité considéré soient proches l'une de l'autre. La bande d'absorption $\sigma_{0 \rightarrow j}$ correspondante aura donc pour expression :

$$\sigma_{0 \rightarrow j}(\omega ; \eta) = \frac{f_{0 \rightarrow j}}{\eta_{\text{réd}} \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_{0 \rightarrow j})^2}{\eta_{\text{réd}}^2}\right), \quad \eta_{\text{réd}} = \frac{\eta}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (5.16)$$

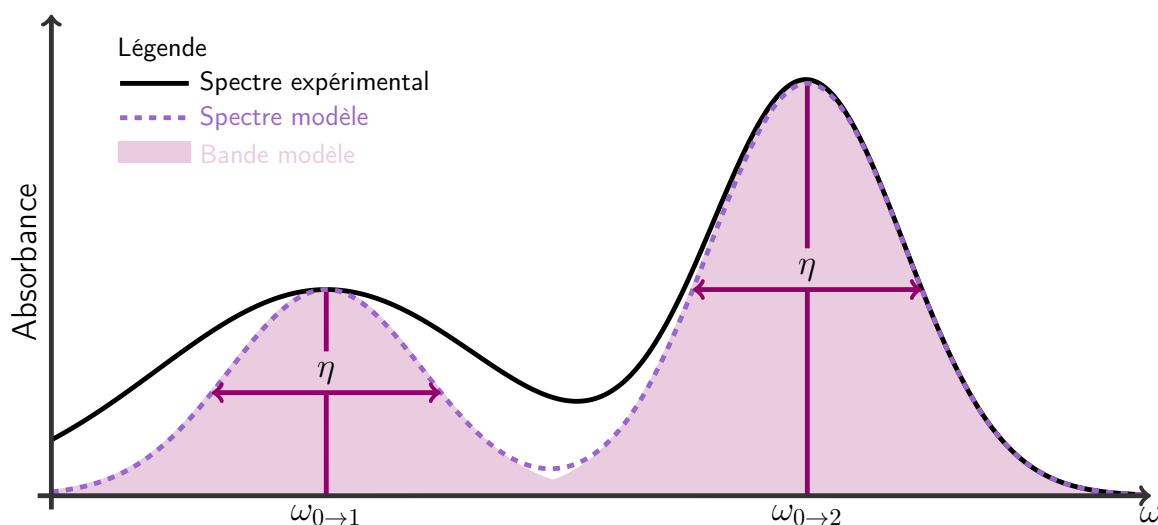


FIGURE 5.2 – Spectre d'absorption modèle convolué à partir de bandes de largeur à mi-hauteur fixe.

où η représente la largeur à mi-hauteur de cette bande modèle. Suivant ce modèle, aucune considération théorique ne permet de quantifier cette largeur de bande. Cette dernière fluctue en fonction de nombreux effets comme le couplage vibronique (§3), l'effet Doppler, l'effet Starck, le principe d'incertitude, la pression, la nature du solvant employé. La largeur de bande est donc déterminée de manière empirique, par confrontation avec l'expérience. Généralement, la valeur qui lui est attribuée varie entre 2015 et 4025 cm^{-1} — $0,25$ et $0,50$ eV —.

5.2.2 De la bande de largeur fixe au spectre d'absorption

Une spectre d'absorption expérimental étant une déconvolution de bandes se recouvrant les unes les autres, la convolution de bandes modèles permet de remonter au spectre théorique d'absorption. Cette convolution se réalise par sommation des différentes fonctions gaussiennes (5.16).

Soient N transitions électroniques verticales associées à un système chimique, la TD-DFT permet d'accéder aux énergies $\{\omega_{0 \rightarrow j}\}_{j \in [1, N]}$ de ces transitions, et aux forces d'oscillateurs $\{f_{0 \rightarrow j}\}_{j \in [1, N]}$ qui leur sont associées. Le spectre modèle d'absorption σ_{abs} résultant se déduit alors tel que :

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega ; \eta) = \mathcal{S}_c \sum_{j=1}^N \sigma_{0 \rightarrow j}(\omega ; \eta) \quad (5.17)$$

où \mathcal{S}_c est un facteur d'échelle reflétant la relation de proportionnalité entre le spectre expérimental d'absorption et le spectre simulé. Suivant cette approche, le spectre simulé (FIG. 5.2) est construit avec des bandes dont la largeur à mi-hauteur η est fixée.

Cette approche montre directement ses limites lorsqu'une bande d'absorption du spectre expérimental n'a pas la même la largeur que les autres. Comme le montre la figure 5.2, cette approche est incapable de simuler l'allure du spectre expérimental d'absorption.

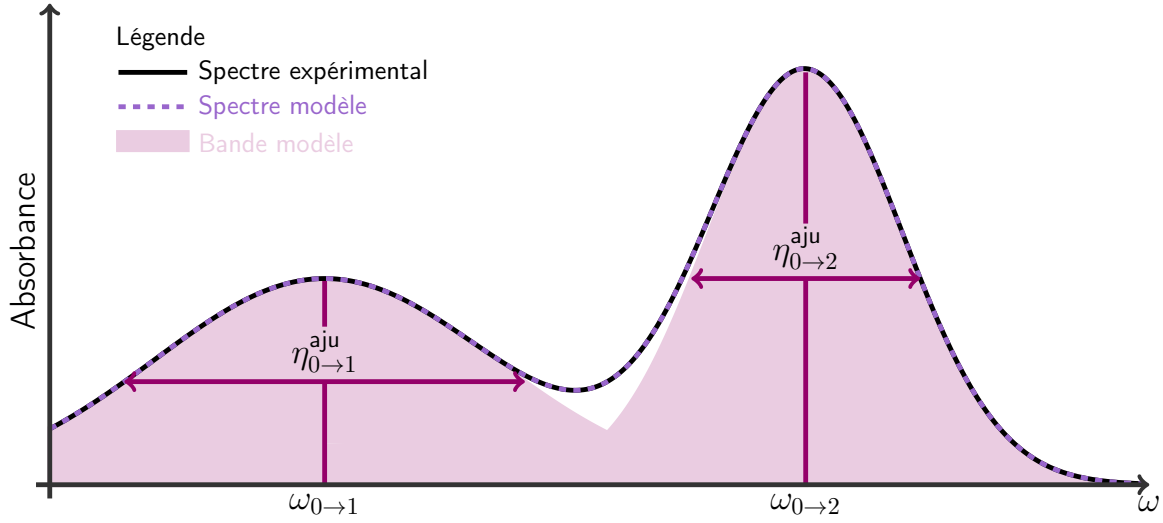


FIGURE 5.3 – Spectre d'absorption modèle convolué à partir de bandes de largeur à mi-hauteur variable.

5.2.3 De la bande de largeur variable au spectre d'absorption

Le modèle de bandes dont la largeur est fixe n'est pas capable de reproduire les résultats expérimentaux avec fidélité. Une des solutions à ce problème est de créer des bandes dont la largeur varie en fonction de la transition électronique impliquée [100]. L'expression mathématique de cette bande est alors fonction du paramètre $\eta_{0 \rightarrow j}$, largeur à mi-hauteur fonction de la transition électronique, au même titre que la position $\omega_{0 \rightarrow j}$, et l'aire $f_{0 \rightarrow j}$, dans la relation (5.16). La bande $\sigma_{0 \rightarrow j}^{\text{aju}}$ dont la largeur $\eta_{0 \rightarrow j}^{\text{aju}}$ a été ajustée s'écrit telle que :

$$\begin{aligned} \sigma_{0 \rightarrow j}^{\text{aju}}(\omega) &\equiv \sigma_{0 \rightarrow j}(\omega; \eta_{0 \rightarrow j}^{\text{aju}}) \\ &= \frac{f_{0 \rightarrow j}}{\eta_{\text{réd}} \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_{0 \rightarrow j})^2}{\eta_{\text{réd}}^2}\right), \quad \eta_{\text{réd}} = \frac{\eta_{0 \rightarrow j}^{\text{aju}}}{2\sqrt{\ln(2)}} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Pour un système chimique donné, la TD-DFT permet à nouveau d'accéder à la famille des énergies de transitions verticales $\{\omega_{0 \rightarrow j}\}_{j \in [1, N]}$ ainsi qu'aux forces d'oscillateurs associées $\{f_{0 \rightarrow j}\}_{j \in [1, N]}$. La famille des largeurs à mi-hauteur $\{\eta_{0 \rightarrow j}\}_{j \in [1, N]}$ est ensuite choisie de façon à reproduire avec fidélité l'allure du spectre expérimental. Le spectre simulé $\sigma_{\text{abs}}^{\text{aju}}$ s'écrit alors tel que :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{abs}}^{\text{aju}}(\omega) &\equiv \sigma_{\text{abs}}(\omega; \eta_{0 \rightarrow 1}^{\text{aju}}, \dots, \eta_{0 \rightarrow N}^{\text{aju}}) \\ &= \mathcal{S}_c \sum_{j=1}^N \sigma_{0 \rightarrow j}(\omega; \eta_{0 \rightarrow j}^{\text{aju}}) \end{aligned} \quad (5.19)$$

où \mathcal{S}_c représente à nouveau le facteur d'échelle entre le spectre expérimental d'absorption et le spectre simulé. Cette approche permet à présent de simuler un spectre expérimental d'absorption avec fidélité (FIG. 5.3). En pratique, le choix des N largeurs à mi-hauteur s'effectue de façon systématique par comparaison avec le spectre expérimental.

5.3 Mécanismes de construction d'un spectre d'absorption

L'ajustement est une technique d'analyse de courbes expérimentales consistant à reconstruire ces mêmes courbes à partir de fonctions mathématiques, et d'ajuster les paramètres de ces fonctions pour se rapprocher du résultat expérimental mesuré.

5.3.1 Principe

D'un point de vue expérimental, il est de coutume d'exprimer un spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ , et non en fonction de la variable énergie ω .

On définit donc \mathfrak{S} , la transformation $\hat{\sigma}$ d'un spectre fonction de la longueur d'onde, en σ , un spectre fonction de la variable énergie telle que :

$$\mathfrak{S}(\hat{\sigma}) : \omega \mapsto \sigma(\omega) = \hat{\sigma}\left(\frac{hc}{\omega}\right) \quad (5.20)$$

où c représente la célérité de la lumière dans le vide, et h la constante de Planck. De même, on définit \mathfrak{S}^{-1} , la transformation d'un spectre fonction de la variable énergie en un spectre fonction de la longueur d'onde telle que :

$$\mathfrak{S}^{-1}(\sigma) : \lambda \mapsto \hat{\sigma}(\lambda) = \sigma\left(\frac{hc}{\lambda}\right) \quad (5.21)$$

Soit $\hat{\sigma}_{\text{abs}}^{\text{exp}}$ un spectre expérimental fonction de la longueur d'onde λ , et $\sigma_{\text{abs}}^{\text{exp}} = \mathfrak{S}(\hat{\sigma}_{\text{abs}}^{\text{exp}})$, ce même spectre fonction de la variable énergie ω . Le spectre expérimental est une fonction à valeurs discrètes. On note N_{exp} le nombre de points acquis par le spectrophotomètre UV-visible, et $\{\omega_i\}_{i \in [1, N_{\text{exp}}]}$ les points d'énergie pris par la fonction $\sigma_{\text{abs}}^{\text{exp}}$.

On suppose à présent qu'un calcul TD-DFT appliqué au système chimique à traiter donne un nombre N de transitions électroniques, nombre suffisant pour décrire toutes les bandes d'absorption présentes sur le spectre expérimental. D'après l'expression (5.19), ces N transitions permettent de construire un spectre d'absorption σ_{abs} , spectre dont les N largeurs de bande sont à optimiser. On définit donc \mathcal{D} , la distance entre le spectre expérimental et le spectre modèle telle que :

$$\mathcal{D}(\eta_{0 \rightarrow 1}, \dots, \eta_{0 \rightarrow N}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} [\sigma_{\text{abs}}^{\text{exp}}(\omega_i) - \sigma_{\text{abs}}(\omega_i; \eta_{0 \rightarrow 1}, \dots, \eta_{0 \rightarrow N})]^2 \quad (5.22)$$

Cette distance entre les deux spectres est une fonction des N largeurs de bandes. La recherche du minimum global de la fonction \mathcal{D} conduira par conséquent au spectre modèle ajusté $\sigma_{\text{abs}}^{\text{aju}}$. On note alors :

$$\mathcal{D}^{\text{aju}} = \min_{\substack{\eta_{0 \rightarrow j} \\ j \in [1, N]}} \mathcal{D}(\eta_{0 \rightarrow 1}, \dots, \eta_{0 \rightarrow N}) \Rightarrow \sigma_{\text{abs}}^{\text{aju}}(\omega) \quad (5.23)$$

Ce modèle basé sur des fonctions gaussiennes fait partie de la famille des modèles non linéaires. La minimisation de la fonction \mathcal{D} se réalisera donc grâce à un algorithme de réduction aux moindres carrés non linéaires. Le spectre d'absorption $\hat{\sigma}_{\text{abs}}^{\text{aju}}$, exprimé en longueur d'onde s'obtient ensuite grâce à la transformation :

$$\hat{\sigma}_{\text{abs}}^{\text{aju}} = \mathfrak{S}^{-1}(\sigma_{\text{abs}}^{\text{aju}}) \quad (5.24)$$

Ce spectre est en tout point ressemblant à l'expérience, dans la mesure où le calcul TD-DFT a estimé avec précision la position des transitions électroniques.

5.3.2 Algorithmes de réduction aux moindres carrés non linéaires

Les algorithmes de réduction aux moindres carrés non linéaires permettent d'ajuster des modèles non linéaires à l'expérience. L'un des plus connus est celui mis au point par Marquardt en 1963 [101], et prenant aujourd'hui le nom d'algorithme de Levenberg-Marquardt. Cet algorithme est à mi-chemin entre la méthode du gradient et celle de Gauß-Newton [101], et fonctionne comme suit.

Soit $\boldsymbol{\eta} = (\eta_{0 \rightarrow 1}, \dots, \eta_{0 \rightarrow N})$, le vecteur de dimension N rassemblant les N largeurs à mi-hauteur à ajuster, et $\delta\boldsymbol{\eta}$ le vecteur perturbation lui étant associé, un développement de Taylor à l'ordre 1 permet d'estimer la fonction spectre d'absorption tel que :

$$\boldsymbol{\sigma}_{\text{abs}}(\boldsymbol{\eta} + \delta\boldsymbol{\eta}) = \boldsymbol{\sigma}_{\text{abs}}(\boldsymbol{\eta}) + \mathbf{J} \cdot \delta\boldsymbol{\eta} + o(\delta\boldsymbol{\eta}) \quad (5.25)$$

avec $\boldsymbol{\sigma}_{\text{abs}}$ le vecteur fonction spectre de dimension N_{exp} , et \mathbf{J} sa matrice jacobienne de dimension (N_{exp}, N) . L'algorithme de Levenberg-Marquardt se fonde sur la relation :

$$[\mathbf{J}^T \cdot \mathbf{J} + \mu \text{diag}(\mathbf{J}^T \cdot \mathbf{J})] \delta\boldsymbol{\eta} = \mathbf{J}^T \cdot (\boldsymbol{\sigma}_{\text{abs}}^{\text{exp}} - \boldsymbol{\sigma}_{\text{abs}}) \quad (5.26)$$

où \mathbf{J}^T est la transposée de la matrice jacobienne — de dimension (N, N_{exp}) —. Le paramètre μ est un facteur d'amortissement, ou « *damping factor* » auto-estimé par l'algorithme. Il permet à la fois de modifier la vitesse de convergence, et d'étendre la recherche de l'optimum sur l'espace des largeurs à mi-hauteur. Loin du minimum, μ prend de grandes valeurs ; l'algorithme de Levenberg-Marquardt [101] se rapproche de celui des gradients. Proche du minimum, μ prend de petites valeurs ; l'algorithme se rapproche de celui de Gauß-Newton.

À chaque itération, le vecteur $\delta\boldsymbol{\eta}$ est estimé, et permet donc d'explorer l'espace des largeurs à mi-hauteur. Le minimum est atteint lorsque la distance (5.22) ne varie plus à un seuil ε_{tol} de tolérance près :

$$\left| \frac{\mathcal{D}(\boldsymbol{\eta} + \delta\boldsymbol{\eta}) - \mathcal{D}(\boldsymbol{\eta})}{\mathcal{D}(\boldsymbol{\eta})} \right| \leq \varepsilon_{\text{tol}} \quad (5.27)$$

Afin d'éviter les divergences, la recherche de l'ensemble des paramètres à ajuster est bornée. On parle alors d'algorithme borné de réduction aux moindres carrés non linéaires, ou « *non-linear least squares with bound constraints* ». On note que d'autres algorithmes basés sur les tenseurs quadratiques [102] existent mais ne seront pas détaillés.

5.3.3 Mise en œuvre de la méthode

En pratique [100], l'idée du modèle (5.19) est à la fois d'optimiser le facteur d'échelle \mathcal{S}_c , ainsi que les N largeurs à mi-hauteur $\eta_{0 \rightarrow j}$. L'optimisation du facteur d'échelle est importante, car elle permet de prendre en compte tous les effets de concentration, ainsi que les effets liés aux spectrophotomètre lors de l'acquisition du spectre UV-visible. Au total $N + 1$ paramètres sont donc à optimiser.

À ces $N + 1$ paramètres sont attribuées des valeurs initiales. Chaque largeur à mi-hauteur prend la valeur $\eta^{\text{déf}} = 0,5$ eV, tandis que le facteur d'échelle $\mathcal{S}_c^{(0)}$ prend la valeur du rapport

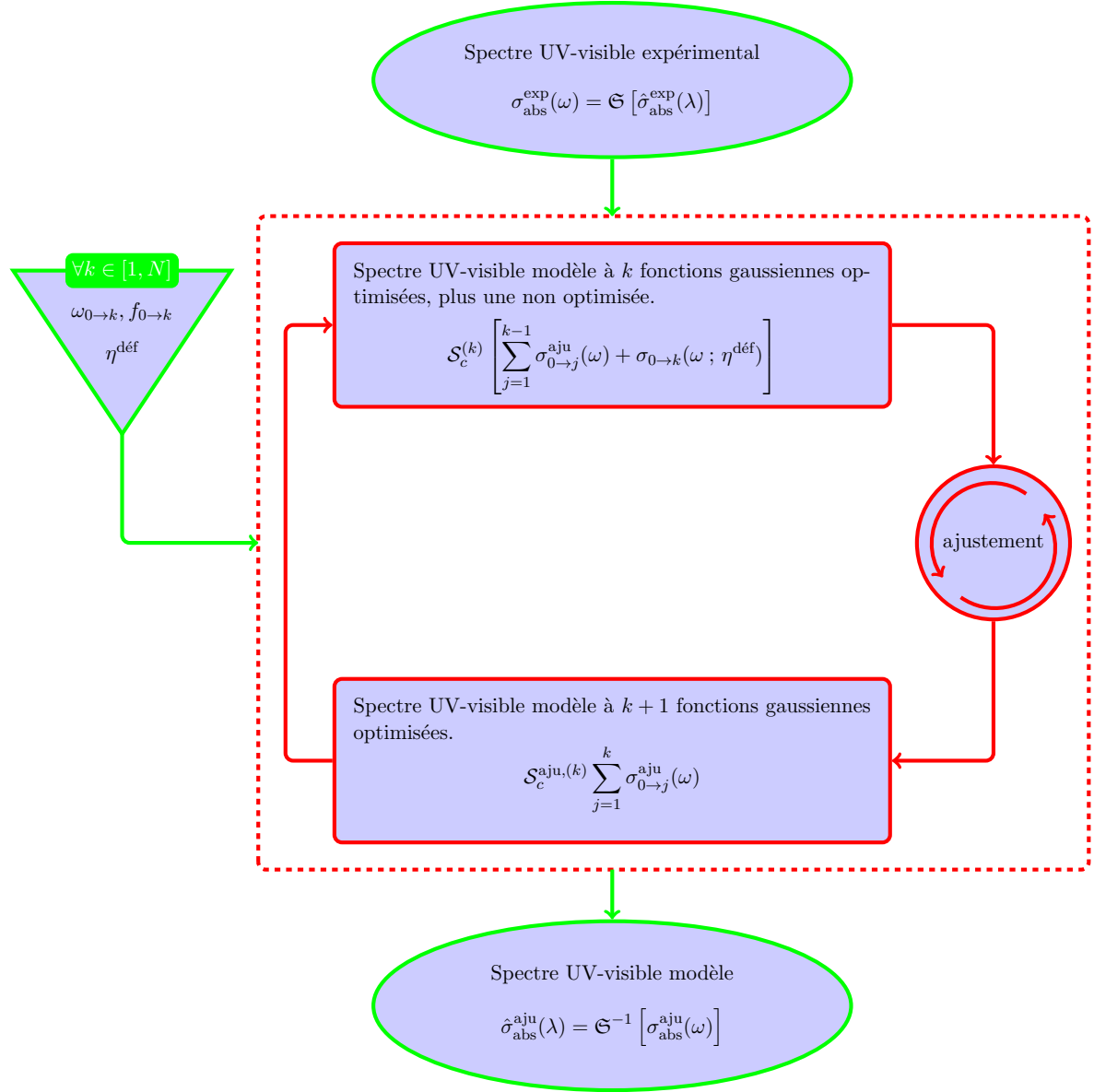


FIGURE 5.4 – Diagramme explicatif de la procédure d'ajustement d'un spectre UV-visible modèle à l'expérience.

entre le maximum d'absorption du spectre expérimental, et la force d'oscillateur maximale tel que :

$$\mathcal{S}_c^{(0)} = \max_i [\sigma_{\text{abs}}^{\text{exp}}(\omega_i)] \times \frac{\eta_{\text{réd}} \sqrt{\pi}}{\max_j (f_{0 \rightarrow j})}, \quad \eta_{\text{réd}} = \frac{\eta^{\text{déf}}}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (5.28)$$

Les transitions électroniques calculées grâce à la TD-DFT sont ensuite rangées par ordre décroissant selon la force d'oscillateur. Ces dernières sont ensuite injectées une à une dans une procédure itérative visant à ajuster au mieux le spectre modèle au spectre expérimental. Avant chaque pas k d'optimisation, le facteur d'échelle $\mathcal{S}_c^{(k)}$ est lui-même mis à l'échelle afin de prendre

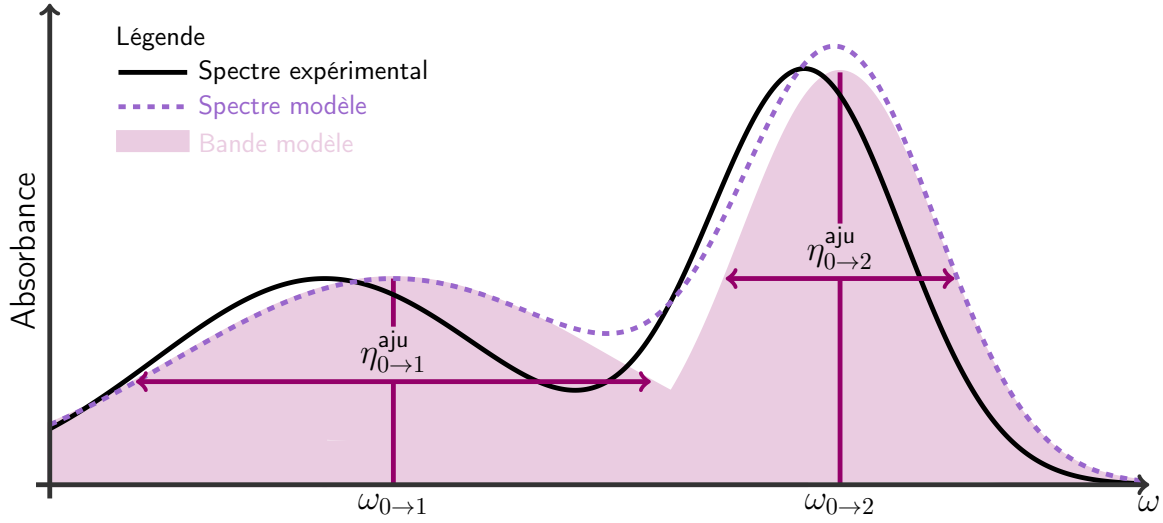


FIGURE 5.5 – Spectre d'absorption modèle convolué à partir de bandes de largeur à mi-hauteur variable en présence d'une erreur sur l'estimation des positions transitions.

en compte la nouvelle transition électronique injectée dans la boucle. On obtient alors :

$$\mathcal{S}_c^{(k)} = \mathcal{S}_c^{\text{aju},(k-1)} \times \frac{\sum_{j=1}^{k-1} f_{0 \rightarrow j}}{\sum_{j=1}^k f_{0 \rightarrow j}} \quad (5.29)$$

Le facteur d'échelle $\mathcal{S}_c^{(k)}$ et les k largeurs à mi-hauteur sont alors ajustées (FIG. 5.4). Au bout de N optimisations, le spectre UV-visible modèle ajusté à l'expérience est obtenu. Une procédure itérative d'optimisation est utilisée afin de faciliter la minimisation de la fonction distance (5.22).

L'optimisation étant terminée, l'erreur entre le spectre ajusté $\sigma_{\text{abs}}^{\text{aju}}$, et le spectre expérimental $\sigma_{\text{abs}}^{\text{exp}}$ est calculée grâce à l'expression :

$$\mathcal{R} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} |\sigma_{\text{abs}}^{\text{exp}}(\omega_i) - \sigma_{\text{abs}}^{\text{aju}}(\omega_i)|}{\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} |\sigma_{\text{abs}}^{\text{exp}}(\omega_i)|} \quad (5.30)$$

Plus \mathcal{R} sera petit et mieux le spectre modèle sera ressemblant à celui de l'expérience.

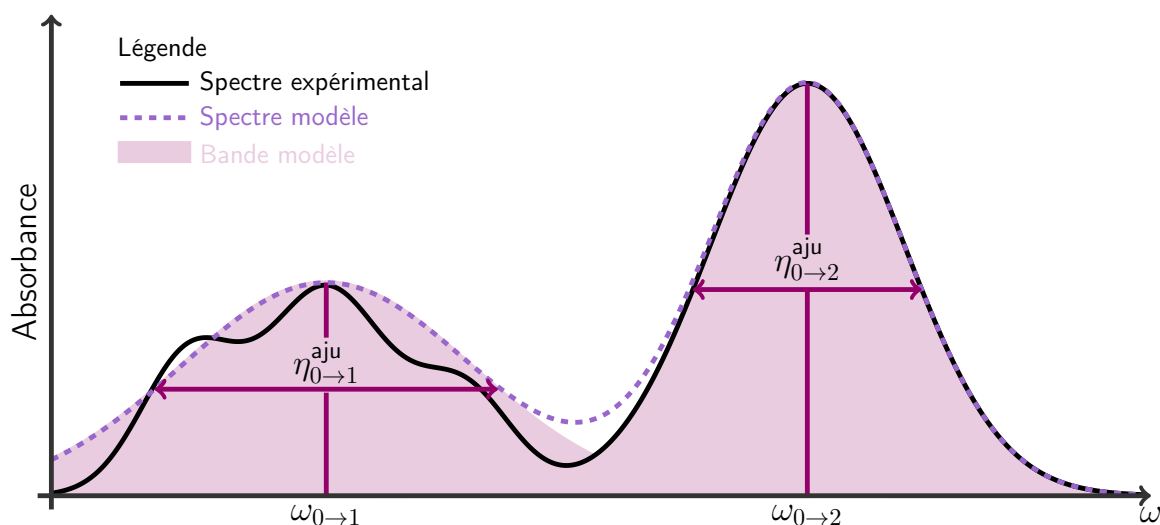


FIGURE 5.6 – Spectre d’absorption modèle convolué à partir de bandes de largeur à mi-hauteur variable en présence de bandes expérimentales dont la forme est complexe.

5.4 Limites du modèle

5.4.1 Erreur sur la positionnement de la transition électronique

Le modèle développé est particulièrement efficace lorsque la TD-DFT estime avec précision³ la position de la transition électronique, par référence avec le maximum d’absorption de la bande expérimentale. En revanche, lorsque l’erreur sur la positionnement de la transition électronique augmente, les largeurs à mi-hauteur des bandes tendent vers une surestimation (FIG. 5.5). En effet, lors de la phase d’optimisation, la position des transitions est fixée. Dans le but de minimiser la fonction distance (5.22), l’algorithme de réduction aux moindres carrés va donc augmenter la valeur des largeurs à mi-hauteur afin d’augmenter le recouvrement entre le spectre expérimental et le spectre modèle ajusté. On note que ce mauvais positionnement des transitions électroniques affecte peu l’évaluation du facteur d’échelle \mathcal{S}_c car ce dernier a lui-même été ajusté avant la phase d’optimisation (5.29). En outre, l’apparence du spectre modèle s’en verra d’autant plus déformée, que l’estimation sur la position des transitions donnée par la TD-DFT sera erronée.

5.4.2 Cas du couplage vibronique

Un autre cas limite se présente lorsque la forme des bandes du spectre expérimental d’absorption se complexifie (FIG. 5.6). En effet, une seule transition électronique n’est plus capable de décrire à elle seule la bande expérimentale suivant la description gaussienne. La forme de cette dernière est alors donnée par les transitions vibrationnelles, qui elles ne sont pas prises en compte dans le modèle d’optimisation (5.3). L’algorithme de réduction aux moindres carrés va donc estimer la largeur à mi-hauteur de la bande afin que le recouvrement entre le spectre expérimental et le spectre modèle soit maximal. Une bande de forme complexe s’en verra donc décrite par une seule fonction gaussienne. L’apparence du spectre modèle sera alors déformée par référence au spectre expérimental.

3. Erreur typiquement inférieure à 0,2 eV par rapport au maximum d’absorption de la bande expérimentale.

Chapitre 6

Vers de nouvelles fonctionnelles de la densité

Sommaire

6.1	TD-DFT et fonctionnelles d'échange et corrélation	66
6.1.1	État de l'art	66
6.1.2	Hybrides basées sur des fonctionnelles GGAs	66
6.2	Analyse du comportement des GGAs	67
6.2.1	Échange PBE et ses semblables	67
6.2.2	Performances de l'échange PBE et de ses semblables	68
6.3	Connexion par gradient régulé	69
6.3.1	Historique	69
6.3.2	Connexion entre deux fonctionnelles d'échange	70
6.4	Connexion entre les échanges revPBE et PW91	71
6.4.1	Présentation des fonctionnelles d'échange	71
6.4.2	Influence des paramètres α et β	72
6.4.3	Analyse des performances	73
6.5	Connexion entre les échanges revPBE et PBE	74
6.5.1	Extension du modèle GRAC	74
6.5.2	Influence du paramètre β	76
6.5.3	Analyse des performances	77
6.6	Vers les fonctionnelles hybrides	77
6.6.1	Modèle d'hybridation	77
6.6.2	Influence de la quantité d'échange Hartree-Fock	77

Le modèle d'ajustement de largeurs de bandes au spectre UV-visible expérimental (§5) présente rapidement ses limites lorsque la TD-DFT simule avec erreur la position des transitions électroniques verticales du système chimique à traiter. Suivant ce point de vue, le terme d'échange et corrélation, seul terme dont on ne connaît pas l'expression mathématique exacte, se doit d'être apprécié le plus justement possible. Dans ce contexte, de nouvelles fonctionnelles de la densité seront développées dans ce chapitre. Toutes les fonctionnelles présentées ont été implémentées dans la version 2009 de la suite logicielle Gaussian [103].

6.1 TD-DFT et fonctionnelles d'échange et corrélation

6.1.1 État de l'art

Le modèle d'ajustement de bandes UV-visibles développé au chapitre précédent (§5) implique une estimation précise de la position des transitions électroniques verticales entre l'état fondamental S_0 , et les différents états excités singulets $S_{j>0}$. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps est particulièrement efficace dans ce domaine [104], en particulier lorsqu'elle est couplée à des fonctionnelles d'échange et corrélation capables de décrire les états excités.

Plusieurs bancs d'essais [105–110] en la matière font état des performances des différentes familles de fonctionnelles d'échange et corrélation. Ces bancs d'essais mettent en lumière les capacités de ces différentes familles à simuler, avec plus ou moins de précision, les positions des transitions électroniques verticales de différentes natures. Ces essais sont particulièrement portés sur des fonctionnelles dites « pures » — LSDA, GGA ou meta-GGA —, de même que des hybrides globales, ou des fonctionnelles à séparation de portée.

Les fonctionnelles dites « pures » n'ayant aucune dépendance en les orbitales Kohn-Sham occupées ont du mal à estimer précisément le trou d'échange et corrélation. Elles sont peu efficaces lorsqu'elles sont couplées à la TD-DFT, et ont tendance à sous-estimer les énergies d'excitation verticale. En accord avec l'échelle de Perdew [51], les fonctionnelles meta-GGAs apportent tout de même de meilleures performances que les GGAs, ou les LSDAs.

Les hybrides globales construites à partir de fonctionnelles GGAs, et contenant entre 20 et 25 % d'énergie d'échange Hartree-Fock sont particulièrement adaptées pour décrire les excitations locales, c'est-à-dire des excitations pour lesquelles les orbitales occupées et non-occupées, sont spatialement proches. Ces fonctionnelles introduisent une dépendance en les orbitales Kohn-Sham occupées, et fournissent une bonne estimation de la position des excitations verticales. On peut alors mentionner les hybrides telles que PBE0 [49], X3LYP [111] ou mPW1PW91 [112], fonctionnelles faisant preuve de référence dans le domaine. Au contraire, les hybrides contenant davantage d'énergie d'échange Hartree-Fock ont tendance à surestimer les énergies d'excitation locale.

Les fonctionnelles à séparation de portée permettent d'estimer avec précision les transitions verticales à caractère à transfert de charge, c'est-à-dire des excitations pour lesquelles les orbitales occupées, et non-occupées sont spatialement éloignées. On se retrouve face à une situation dans laquelle le système chimique est fractionné entre un fragment donneur, et un fragment accepteur [113, 114]. Le recouvrement entre le module de l'orbitale du fragment donneur et le module de l'orbitale du fragment accepteur est alors quasiment nul. L'énergie d'excitation résultante devient erronée. En réponse à cela, les fonctionnelles à séparation de portée permettent de moduler la proportion d'énergie d'échange Hartree-Fock en fonction de la distance donneur-accepteur, et par la même de corriger les énergies d'excitation verticale.

En ce sens, si des travaux de développement de nouvelles fonctionnelles sont effectués alors l'une des voies à privilégier porte sur les fonctionnelles hybrides.

6.1.2 Hybrides basées sur des fonctionnelles GGAs

Les fonctionnelles hybrides, et plus particulièrement les fonctionnelles hybrides globales construites à partir de fonctionnelles GGAs sont particulièrement fiables pour décrire des excitations locales. Ces fonctionnelles tirent leur existence du formalisme de la connexion adiabatique [21, 22], formalisme faisant le lien entre le système réel et le système effectif introduit dans

l'approche Kohn-Sham [20]. Construite sur ce schéma, l'hybride PBE0 [49] incorpore une partie d'échange basée sur un mélange entre énergie Hartree-Fock et énergie GGA calculée à partir de la fonctionnelle d'échange PBE [35]. La partie de corrélation GGA est également calculée à partir de la fonctionnelle PBE [35]. L'énergie d'échange et corrélation PBE0, notée E_{xc}^{PBE0} se décline comme suit :

$$E_{xc}^{\text{PBE0}}[\rho] = E_{xc}^{\text{PBE}}[\rho] + \frac{1}{4}(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{PBE}}[\rho]) \quad (6.1)$$

où les termes E_{xc}^{PBE} , E_x^{PBE} et E_x^{HF} correspondent respectivement à l'énergie d'échange et corrélation PBE, l'énergie d'échange PBE, et l'énergie d'échange Hartree-Fock. Cette équation (6.1) proposée par Adamo et Barone [49] est dite « sans paramètre », et se généralise sous la forme :

$$E_{xc}^{\text{HYB0}}[\rho] = E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] + \frac{1}{4}(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{GGA}}[\rho]) \quad (6.2)$$

où E_{xc}^{HYB0} représente l'énergie d'échange et corrélation de l'hybride « sans paramètre », tandis que les termes E_{xc}^{GGA} et E_x^{GGA} sont respectivement l'énergie d'échange et corrélation calculées à partir d'une fonctionnelle GGA, et l'énergie d'échange GGA.

Suivant ce schéma (6.2), Cortona et Adamo s'essayèrent il y a peu à construire l'hybride globale TCA0 [115], hybride formée à partir de l'échange PBE et de la corrélation TCA [54]. Elle s'exprime telle que :

$$E_{xc}^{\text{TCA0}}[\rho] = \frac{1}{4}E_x^{\text{HF}} + \frac{3}{4}E_x^{\text{PBE}}[\rho] + E_c^{\text{TCA}}[\rho] \quad (6.3)$$

Les performances de cette fonctionnelle hybride (6.3), au même titre que celles de PBE0 (6.1) furent confrontées aux énergies d'excitations verticales obtenues expérimentalement, ou avec une méthode de référence, à partir de di- et tri-peptides [108]. Que ce soit pour des excitations locales ou à caractère à transfert de charge, le verdict fut sans équivoque, et les performances de ces deux fonctionnelles dont la partie d'échange était identique, se dévoilèrent équivalentes. De ces observations découle l'interprétation suivante : l'estimation des transitions verticales simulées à l'aide d'une fonctionnelle hybride est fortement influencée par la partie d'échange de cette même fonctionnelle.

6.2 Analyse du comportement des GGAs

6.2.1 Échange PBE et ses semblables

L'énergie d'échange GGA (6.4) s'écrit comme le produit de l'énergie d'échange par électron ϵ_x — le plus souvent dans l'approximation LSDA —, et d'un facteur \mathcal{F}_x dépendant du gradient réduit s de la densité électronique.

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho] = \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x[\rho] \mathcal{F}_x[s] d\mathbf{r}, \quad s[\rho] = \frac{x[\rho]}{x_0} \quad (6.4)$$

avec $x_0 = 2 \times [3 \cdot \pi^2]^{\frac{1}{3}}$, et x le gradient réduit de la densité au sens de Becke qui s'exprime tel que :

$$x[\rho] = \frac{|\nabla_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}} \quad (6.5)$$

Différentes formes mathématiques sont associées au facteur d'échange \mathcal{F}_x . L'une d'elle, introduite par Becke en 1986 [36] est un développement de l'approximant de Padé. Suivant cette approche, le facteur $\mathcal{F}_x^{\text{B86}}$ peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{F}_x^{\text{B86}}[s] = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa}s^2}, \quad \left| \begin{array}{l} \kappa \equiv \kappa_{\text{B86}} = 0,967 \\ \mu = \mu_{\text{B86}} = 0,235 \end{array} \right. \quad (6.6)$$

où les coefficients κ_{B86} et μ_{B86} étaient ajustés de façon empirique à partir de valeurs énergétiques exactes caractérisant un ensemble d'atomes et de molécules.

Plus tard, Perdew, Burke et Ernzerof proposèrent une justification à cette formule en précisant que les coefficients κ et μ pouvaient être appréciés en s'appuyant sur le comportement aux limites du gaz d'électrons :

$$\mathcal{F}_x^{\text{PBE}}[s] = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa}s^2}, \quad \left| \begin{array}{l} \kappa \equiv \kappa_{\text{PBE}} = 0,804 \\ \mu = \mu_{\text{PBE}} = 0,220 \end{array} \right. \quad (6.7)$$

où le coefficient μ_{PBE} est obtenu grâce à la limite correcte du gaz uniforme [37, 38], et le coefficient κ_{PBE} est déterminé grâce à la limite de Lieb-Oxford [39] imposée lorsque le gradient réduit tend vers l'infini. Cette dernière limite peut toutefois être reconsidérée en imposant non pas la valeur de la limite de Lieb-Oxford pour des valeurs infinies du gradient réduit, mais pour $s[\rho] = 3$, valeur de la borne supérieure de « l'intervalle physique » défini par Perdew [116, 117]. De cette façon, Tognetti, Cortona et Adamo [55] proposèrent une révision de la valeur de la constante κ en considérant la limite de Lieb-Oxford ℓ_{CH} améliorée par Chan et Handy¹ [118] :

$$\kappa_{\text{revPBE}} \equiv \frac{\mu_{\text{PBE}} \cdot s^2 (\ell_{\text{CH}} - 1)}{\mu_{\text{PBE}} \cdot s^2 - (\ell_{\text{CH}} - 1)} \Bigg|_{s=3} \approx 1,227 \quad (6.8)$$

Cette valeur de κ est proche de celle obtenue par Zhang et Yang² [119], qui eux l'ajustèrent sur une base de données expérimentales d'énergie d'atomisation. Suivant ces considérations, la révision du facteur d'échange PBE noté revPBE s'écrit :

$$\mathcal{F}_x^{\text{revPBE}}[s] = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa}s^2}, \quad \left| \begin{array}{l} \kappa \equiv \kappa_{\text{revPBE}} = 1,227 \\ \mu = \mu_{\text{revPBE}} = 0,220 \end{array} \right. \quad (6.9)$$

Que ce soit pour B86 [36], PBE [35] ou revPBE [55], les comportements des différents facteurs d'échange au voisinage de zéro semblent similaires même si la valeur du paramètre μ diffère de peu pour B86. En revanche, les différentes valeurs de κ induisent un comportement différent du facteur d'échange lorsque le gradient réduit tend vers l'infini, différence qui influence les performances des fonctionnelles associées.

6.2.2 Performances de l'échange PBE et de ses semblables

Selon Perdew et ses collaborateurs [116, 117], l'espace des gradients réduits est divisé en deux zones dont la frontière commune est évaluée à $s[\rho] = 3$. Le premier intervalle $I = [0, 3]$ délimite la région de covalence, également baptisée « *bulk region* », ou « *physical interval* ». Comme son nom l'indique, cette région de gradient réduit caractérise les propriétés de covalence des molécules. Le second intervalle est lui défini comme étant le complémentaire de l'intervalle physique I dans l'espace des réels positifs $\{\mathbb{R}_+ - I\}$. Cette région de gradient réduit caractérise quant à elle les propriétés de non-covalence. L'espace des gradients réduits étant divisé en deux, les performances

1. $\ell_{\text{CH}} = 1,757$.

2. $\kappa_{\text{ZY}} = 1,245$.

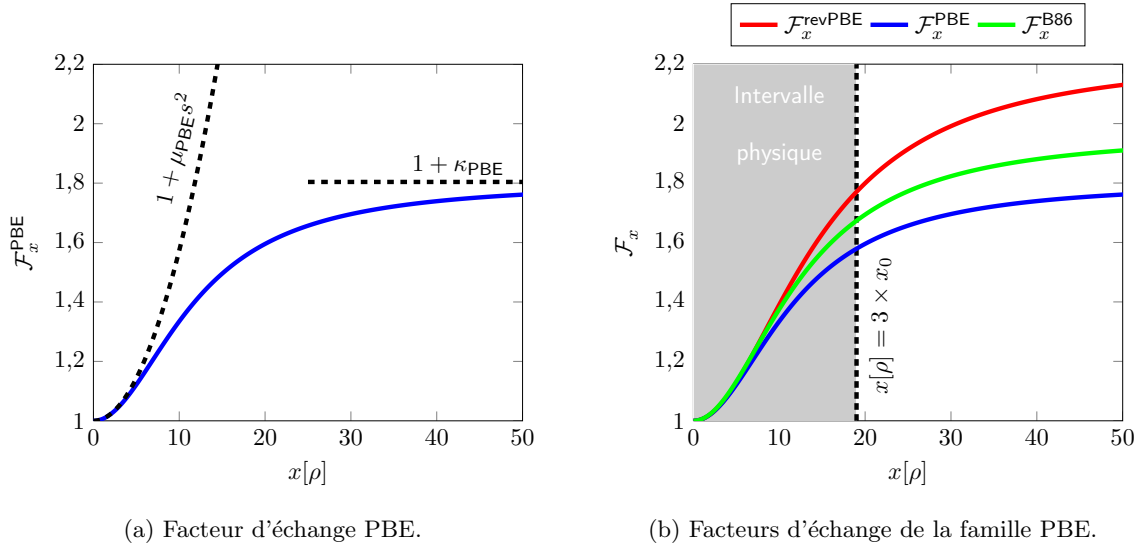


FIGURE 6.1 – Tracés de différents facteurs d'échange en fonction du gradient réduit. La figure 6.1a illustre les comportements asymptotiques du facteur d'échange PBE. La figure 6.1b illustre l'influence des paramètres κ et μ sur le comportement des facteurs d'échange type PBE.

des différentes fonctionnelles évoquées au paragraphe précédent (§6.2.1) peuvent être évaluées en fonction de la région considérée.

En exemple, un moyen de savoir si le comportement du facteur d'échange est optimal dans « l'intervalle physique » est de comparer les résultats d'énergies d'atomisation obtenus avec la fonctionnelle considérée, et ceux obtenus expérimentalement. Usant de ce type d'approche, les performances en la matière s'améliorent pour des valeurs de κ allant de κ_{PBE} [35] à κ_{revPBE} [55], fixant $\mu = \mu_{\text{PBE}}$. Ces observations corroborent avec les résultats de Zhang et Yang [119], résultats qui montraient qu'une valeur ajustée du paramètre κ sur une base de données d'énergies d'atomisation donnait 1,245 comme valeur optimale. Le comportement « idéal » dans « l'intervalle physique » est par conséquent donné par revPBE.

En revanche, un moyen de savoir si le comportement du facteur d'échange est optimal sur l'intervalle $\{\mathbb{R}_+ - I\}$ est de comparer les résultats d'énergies de liaisons non-covalentes avec celles calculées grâce à des méthodes de référence type CCSD(T), sur des bases étendues. De telles comparaisons montrent en effet que les performances ont tendance à s'améliorer lorsque les valeurs de κ passent de κ_{revPBE} à κ_{PBE} , fixant $\mu = \mu_{\text{PBE}}$. Le comportement « idéal » en dehors de « l'intervalle physique » est par conséquent donné par PBE.

Un moyen de lier ces deux régions de l'espace des gradients réduits est donc d'établir une connexion entre deux fonctionnelles.

6.3 Connexion par gradient régulé

6.3.1 Historique

À l'origine la connexion par gradient régulé, ou « *gradient-regulated connection* » fut développée par Grüning et ses collaborateurs [120], et appliquée aux potentiels d'échange afin de corriger leurs comportements asymptotiques. Également connue sous l'acronyme GRAC, elle permettait de décrire la région de covalence par un potentiel, et la région de non-covalence par

un autre potentiel, ces deux potentiels étant liés par une fonction de passage variant entre zéro et l'unité selon le potentiel d'échange prédominant dans la région de gradient réduit considérée.

6.3.2 Connexion entre deux fonctionnelles d'échange

En accord avec cette approche, l'idée [121] est ici de connecter deux fonctionnelles d'échange par l'intermédiaire d'une fonction de passage afin de décrire la région de covalence, notée b avec un facteur d'échange \mathcal{F}_x^b , et la région de non-covalence, notée a avec un autre facteur d'échange \mathcal{F}_x^a . Le lien entre ces deux facteurs d'échange se réalise grâce à l'application $f_{\alpha,\beta}$, application similaire à la fonction de Fermi, et fonction du gradient réduit (6.5) de la densité. Cette fonction se définit telle que :

$$f_{\alpha,\beta}[x] = \frac{1}{1 + \exp[-\alpha(x[\rho] - \beta)]}, \quad x[\rho] = \frac{|\nabla_{\mathbf{r}}\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}} \quad (6.10)$$

où α et β sont deux paramètres capables de décrire le comportement de la transition entre la région b et la région a . Un moyen d'attribuer des valeurs aux paramètres α et β et de s'intéresser aux conditions dans lesquelles le passage doit s'effectuer.

Le paramètre β précise la valeur du gradient réduit $x[\rho] = \beta$ pour laquelle le passage s'effectue. En accord avec le concept « d'intervalle physique » introduit par Perdew [116, 117], le paramètre β peut être fixé tel que : $\beta = 3 \times x_0$ ³. On choisit alors un réel M tel que $M \in [\frac{1}{2}, 1[$. Le passage d'une région à une autre est considéré comme abouti lorsque $f_{\alpha,\beta}[x] = M$. De cette condition se déduit le paramètre β_s délimitant l'intervalle de passage tel que :

$$\beta_s = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{M}{1 - M} \right) \quad (6.11)$$

L'espace des gradients réduits est à ce point partitionné en trois intervalles tel que :

1. $[0, \beta - \beta_s]$: région b de covalence ; le facteur \mathcal{F}_x^b prédomine.
2. $] \beta - \beta_s, \beta + \beta_s [$: région $b \rightarrow a$ de passage.
3. $[\beta + \beta_s, +\infty[$: région a de non-covalence ; le facteur \mathcal{F}_x^a prédomine.

En considérant que le passage est abouti lorsque $f_{\alpha,\beta}$ atteint 95 % de sa valeur maximale, alors l'expression (6.11) devient :

$$\beta_s = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{M}{1 - M} \right) \Big|_{M=0,95} \approx \frac{3}{\alpha} \quad (6.12)$$

De plus, en considérant que l'intervalle de passage doit être le plus petit possible afin de conserver les propriétés de chaque fonctionnelle dans l'intervalle considéré, alors on impose :

$$\frac{2 \times \beta_s}{\beta} \ll 1 \Rightarrow \alpha \gg \frac{2}{x_0} \quad (6.13)$$

La valeur du paramètre α doit donc être grand devant le double de la constante x_0 afin de minimiser la taille de l'intervalle de passage. En revanche, la pente de la région se doit de rester douce afin de ne pas introduire d'instabilité numérique dans le calcul. Cette seconde condition amène à :

$$\left. \frac{df_{\alpha,\beta}}{dx} \right|_{x[\rho]=\beta} \ll \frac{M - (1 - M)}{2 \times 0,1} \Rightarrow \alpha \ll \frac{9}{2} \quad (6.14)$$

3. $\beta = 3 \times x_0 \approx 19$.

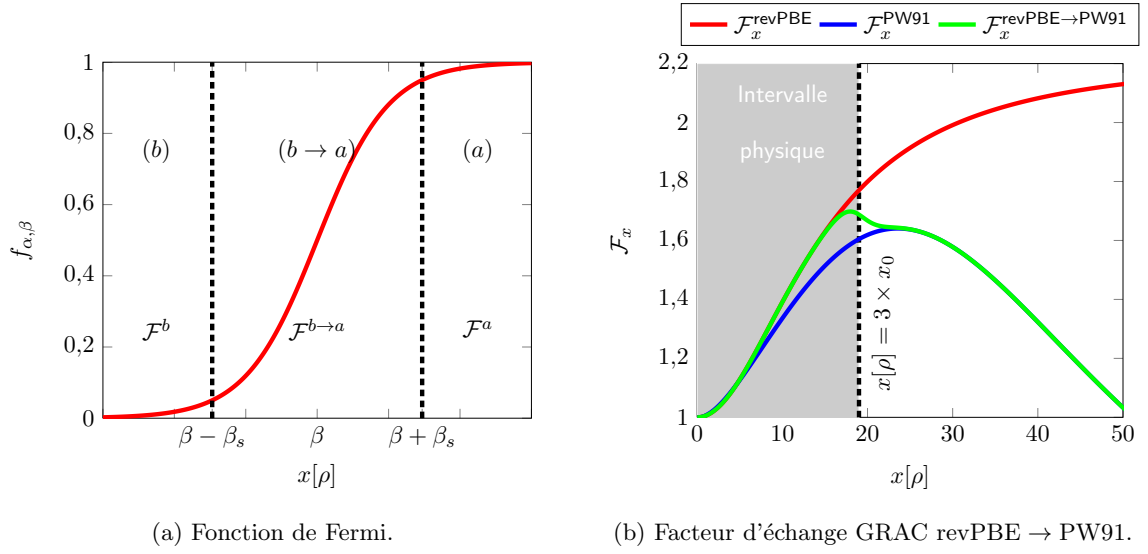


FIGURE 6.2 – Tracés de la fonction de Fermi 6.2a et de différents facteurs d'échange 6.2b en fonction du gradient réduit de la densité électronique. Les paramètres α et β sont respectivement fixés à 1 et 19.

Les conditions (6.13) et (6.14) sur α amènent à penser qu'une valeur adéquate se trouve aux alentours de l'unité $\alpha \approx 1$.

Suivant cette approche, le facteur d'échange $\mathcal{F}_x^{b \rightarrow a}$ sur l'espace des gradients réduits a pour expression :

$$\mathcal{F}_x^{b \rightarrow a}[x] = (1 - f_{\alpha,\beta}[x]) \times \mathcal{F}_x^b[x] + f_{\alpha,\beta}[x] \times \mathcal{F}_x^a[x] \quad (6.15)$$

Cette expression montre bien que :

1. $\forall x[\rho] \in [0, \beta - \beta_s] \quad \mathcal{F}_x^{b \rightarrow a}[x] \approx \mathcal{F}_x^b[x]$
2. $\forall x[\rho] \in [\beta + \beta_s, +\infty[\quad \mathcal{F}_x^{b \rightarrow a}[x] \approx \mathcal{F}_x^a[x]$

On note que pour effectuer une telle connexion, Haas et ses collaborateurs [122] ont développé dans le même temps une connexion entre deux fonctionnelles d'échange à bas et haut gradient réduit, par l'intermédiaire d'un polynôme de ce même gradient réduit. Par différence avec la fonction de Fermi (6.10), cette connexion polynomiale fait intervenir six paramètres dont il est peu évident d'estimer les valeurs. Un ajustement par rapport à des données expérimentales sera donc nécessaire.

6.4 Connexion entre les échanges revPBE et PW91

6.4.1 Présentation des fonctionnelles d'échange

L'échange revPBE [55] ayant fait ses preuves lors de la description de systèmes iono-covalents [123], et l'échange PW91 [124] étant connu pour donner une bonne description des systèmes en interaction faible, il est envisageable de connecter ces deux fonctionnelles d'échange dans le but d'obtenir une nouvelle fonctionnelle GGA capable de fournir de bonnes performances en tout

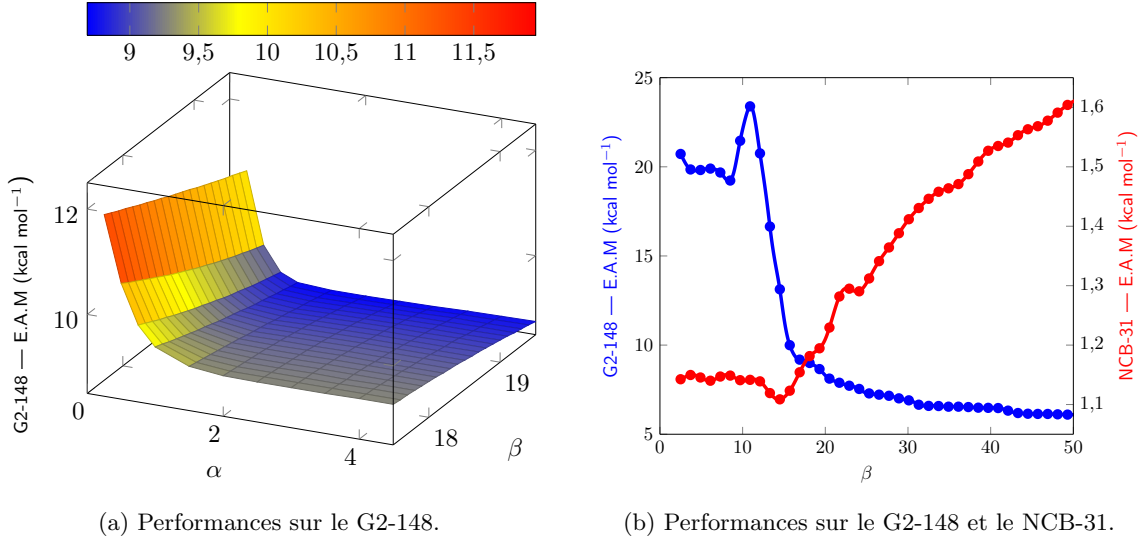


FIGURE 6.3 – Influence des paramètres α et β sur la fonctionnelle d'échange $\text{revPBE} \rightarrow \text{PW91}$. Les erreurs absolues moyennes (E.A.M) sont exprimées en kcal mol^{-1} . Les calculs sont effectués avec la fonctionnelle de corrélation revTCA . Le paramètre α est fixé à l'unité sur la figure 6.3b.

point de l'espace des gradients réduits. Le nouveau facteur d'échange associé à cette fonctionnelle de la densité est noté $\mathcal{F}_x^{\text{revPBE} \rightarrow \text{PW91}}$, et s'écrit d'après l'expression (6.15) :

$$\mathcal{F}_x^{\text{revPBE} \rightarrow \text{PW91}}[x] = (1 - f_{\alpha,\beta}[x]) \times \mathcal{F}_x^{\text{revPBE}}[x] + f_{\alpha,\beta}[x] \times \mathcal{F}_x^{\text{PW91}}[x] \quad (6.16)$$

Ce facteur fait à la fois le lien entre le facteur $\mathcal{F}_x^{\text{revPBE}}$ fonction du gradient réduit au sens de Becke, et défini tel que :

$$\mathcal{F}_x^{\text{revPBE}}[x] = 1 + \kappa_{\text{revPBE}} - \frac{\kappa_{\text{revPBE}}}{1 + \frac{\mu_{\text{revPBE}}}{\kappa_{\text{revPBE}}} s^2}, \quad s[\rho] = \frac{x[\rho]}{x_0} \quad (6.17)$$

et le facteur $\mathcal{F}_x^{\text{PW91}}$, également fonction du gradient réduit au sens de Becke, et défini tel que :

$$\mathcal{F}_x^{\text{PW91}}[x] = \frac{1 + p_1 s \times \sinh^{-1}(p_2 s) + (p_3 - p_4 e^{-100s^2}) s^2}{1 + p_5 s \times \sinh^{-1}(p_6 s) + p_7 s^4}, \quad s[\rho] = \frac{x[\rho]}{x_0} \quad (6.18)$$

où les termes $\{p_i\}_{i \in [1,7]}$ sont sept paramètres⁴. On note que le facteur d'échange de PW91 [124] est une expansion à l'ordre deux du trou d'échange, qui hélas ne vérifie plus la limite de Lieb-Oxford [39] lorsque le gradient réduit tend vers l'infini.

6.4.2 Influence des paramètres α et β

Le paragraphe précédent (§6.4.1) a montré qu'il était possible de donner par avance une estimation des paramètres α et β de la fonction de passage. Dans le but de vérifier ces estimations, les performances de cette nouvelle fonctionnelle sont éprouvées par des calculs d'énergie d'atomisation, et confrontées aux résultats expérimentaux. La base de données utilisée comporte

4. PW91 : $\{p_1 = 0,19645, p_2 = 7,7956, p_3 = 0,2743, p_4 = 0,1508, p_5 = 0,19645, p_6 = 7,7956, p_7 = 0,004\}$.

cent quarante-huit géométries de référence, ainsi que les cent quarante-huit énergies d'atomisation expérimentales associées, et est connue sous l'acronyme G2-148 [43, 125, 126]. L'échange revPBE \rightarrow PW91 est ici utilisé avec la corrélation revTCA [55] et les calculs sont effectués avec la base triple- ζ 6-311+(3df, 2p).

La nappe donnant l'erreur absolue moyenne (E.A.M), plus connue sous l'appellation « *mean absolute error* », en fonction des paramètres α et β est donnée en figure 6.3a. Pour toute valeur de $\beta \in [17, 20]$, l'erreur absolue moyenne décroît très rapidement lorsqu'on passe de la valeur 0 à la valeur 1. En effet, lorsque α appartient à l'intervalle $[0, 1]$, la condition (6.14) est remplie, c'est-à-dire le passage entre la région où la fonctionnelle d'échange revPBE [55] est majoritaire, et celle où la fonctionnelle d'échange PW91 [124] est majoritaire se fait de manière souple. En revanche, la condition (6.13) fait défaut ; la zone de passage est donc très étendue sur l'espace des gradients et chaque fonctionnelle n'exerce plus seule ses atouts dans la région qui lui est attribué. Lorsque le paramètre α passe de la valeur 1 à la valeur 4, l'erreur a tendance à se stabiliser, preuve que les deux parties d'échange ne se mélangent pas. Un bon compromis respectant les conditions (6.13) et 6.14 se révèle donc être $\alpha = 1$.

L'estimation du paramètre β est plus délicate. Elle fait intervenir une seconde base de données baptisée NCB-31 [127]. Cette base de données regroupe trente-et-une énergies d'interaction faible de référence à comparer avec la fonctionnelle à éprouver. La fonctionnelle de corrélation utilisée est encore une fois revTCA [55], les calculs sont effectués avec la base triple- ζ 6-311+(3df, 2pd).

Fixant la valeur de α à l'unité, l'influence de la valeur de β est étudiée en fonction de l'erreur absolue moyenne calculée sur les bases de données G2-148 et NCB-31 (6.3b). On remarque alors que lorsque β augmente, l'erreur sur les énergies d'atomisation diminue. En effet, plus β augmente et plus le domaine où revPBE prédomine est vaste. La fonctionnelle d'échange revPBE est donc parfaitement adéquate pour estimer des propriétés dans la région de covalence.

En revanche, lorsque la valeur du paramètre β augmente, l'erreur sur les énergies d'interaction faible augmente (6.3b). En effet, lorsque β augmente, l'intervalle dans lequel la fonctionnelle d'échange PW91 exerce ses propriétés diminue ; les talents attribués à l'échange PW91 demeurent affectés.

Prenant en compte de telles considérations, un bon compromis sur le choix de la valeur du paramètre β se trouve bien aux alentours de la valeur frontière de « l'intervalle physique » défini par Perdew et ses collaborateurs [116, 117]. On impose donc $\beta = 19$.

6.4.3 Analyse des performances

Les paramètres α et β de la fonction de passage étant respectivement fixés à 1 et 19, les performances de la nouvelle fonctionnelle d'échange revPBE \rightarrow PW91 sont éprouvées avec la fonctionnelle de corrélation revTCA [55]. Les performances sont éprouvées sur différentes bases de données comme :

1. La première base de données est la G2-148 [43, 125, 126]. Comme décrit au paragraphe précédent (§6.4.2), cette base de données regroupe cent quarante-huit énergies d'atomisation expérimentales. La base triple- ζ 6-311+(3df, 2p) est utilisée pour calculer les points d'énergie.
2. La seconde base de données est la NCB-31 [127]. Déjà mentionnée au paragraphe précédent (§6.4.2), cette base regroupe trente-et-une énergies de liaison faible de référence. La base triple- ζ 6-311+(3df, 2pd) est utilisée pour calculer les points d'énergie.
3. La troisième base de données est la HB-10 [128]. Cette dernière regroupe dix dimères de petites molécules en interaction par liaisons hydrogène. Les géométries des dimères sont

optimisées avec la fonctionnelle à éprouver, et avec la base triple- ζ 6-311+(3df, 2pd). Les énergies de chaque système sont ensuite calculées avec une base quadruple- ζ aug-cc-pVQZ afin d'éviter les effets de superposition de base.

- La quatrième base de données est la DBH-24 [129, 130]. Elle est composée de vingt-quatre barrières correspondant à douze réactions faisant intervenir des transferts d'atome d'hydrogène, des transferts d'atomes lourds, des substitutions nucléophiles, et des réactions d'associations. La base double- ζ 6-31+(d, p) est utilisée pour calculer les points d'énergie.

En règle générale, les performances (TAB. 6.1) de la fonctionnelle d'échange revPBE \rightarrow PW91 se rapprochent de celles de la fonctionnelle d'échange la plus performante sur la base de données traitée. L'erreur est parfois un peu plus importante comme pour les énergies d'atomisation, ou les barrières de réaction ; ou égale voire moins importante comme dans le cas des bases de données NCB-31 et HB-10. La fonctionnelle d'échange résultante est donc à même d'apporter de bonnes performances lors de l'estimation d'un grand nombre de propriétés.

	G2-148		NCB-31		HB-10		DBH-24	
	E.A.M	max.	E.A.M	max.	E.A.M	max.	E.A.M	max.
revPBE	5,9	-31,3	1,8	6,5	0,9	1,4	6,9	14,3
revPBE \rightarrow PW91	8,9	31,3	1,2	4,8	0,4	1,2	7,7	15,8
PW91	21,7	57,9	1,1	3,8	1,1	3,4	8,8	18,6

TABLE 6.1 – Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (max.) calculées à partir des bases de données G2-148, NCB-31, HB-10 et DBH-24, avec la corrélation revTCA. Les paramètres α et β sont respectivement fixés à 1 et 19. Les erreurs sont exprimées en kcal mol⁻¹.

6.5 Connexion entre les échanges revPBE et PBE

6.5.1 Extension du modèle GRAC

Au vu des bonnes performances obtenues lors de la connexion des fonctionnelles d'échange revPBE [55] et PW91 [124], de nouvelles connexions peuvent être envisagées. L'une des combinaisons possibles consiste à connecter la fonctionnelle d'échange revPBE ayant déjà fait ses preuves dans la région de covalence, avec la fonctionnelle d'échange PBE originelle [35] qui elle a l'avantage de respecter la limite de Lieb-Oxford [39] lorsque le gradient réduit tend vers l'infini. Suivant cette argumentation, le facteur d'échange $\mathcal{F}^{\text{revPBE} \rightarrow \text{PBE}}$ s'écrit :

$$\mathcal{F}_x^{\text{revPBE} \rightarrow \text{PBE}}[x] = (1 - f_{\alpha, \beta}[x]) \times \mathcal{F}_x^{\text{revPBE}}[x] + f_{\alpha, \beta}[x] \times \mathcal{F}_x^{\text{PBE}}[x] \quad (6.19)$$

où $f_{\alpha, \beta}$ est à nouveau la fonction de passage (6.10), et α et β les deux paramètres qui lui sont associés. Les facteurs d'échange $\mathcal{F}^{\text{revPBE}}$ et $\mathcal{F}_x^{\text{PBE}}$ sont respectivement ceux des fonctionnelles d'échange revPBE et PBE, fonction du gradient réduit au sens de Becke. La position β du passage entre une fonctionnelle d'échange et l'autre peut être au premier abord attribuée à la borne supérieure de « l'intervalle physique » [116, 117]. Cette approche ayant déjà fait ses preuves pour la connexion $\mathcal{F}^{\text{revPBE} \rightarrow \text{PW91}}$ a sans doute le mérite d'être vérifiée à nouveau. Le paramètre α sera à nouveau fixé à l'unité afin de conserver le comportement souple du passage entre les deux régions de l'espace des gradients réduits. Le facteur d'échange de cette nouvelle fonctionnelle est à ce point représenté en figure 6.4a. Comme la fonctionnelle d'échange PBE le

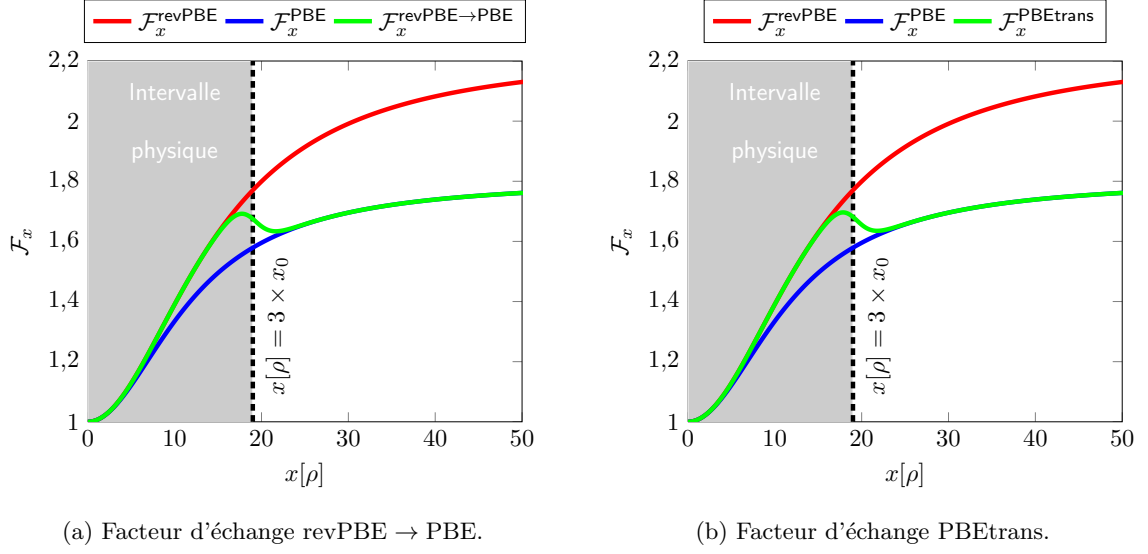


FIGURE 6.4 – Tracés des facteurs d'échange GRAC revPBE → PBE et PBEtrans en fonction du gradient réduit de la densité électronique. Les paramètres α et β sont respectivement fixés aux valeurs 1 et 19.

permettait, cette nouvelle fonctionnelle a l'avantage de respecter scrupuleusement les conditions physiques à ses limites. En effet, au voisinage de zéro le facteur d'échange $\mathcal{F}_x^{\text{revPBE} \rightarrow \text{PBE}}$ s'écrit :

$$\mathcal{F}_x^{\text{revPBE} \rightarrow \text{PBE}}[x] = 1 + \mu_{\text{PBE}} \frac{x[\rho]}{x_0} + o_{x \rightarrow 0}(x^2) \quad (6.20)$$

La connexion revPBE → PBE permet de respecter la limite correcte du gaz uniforme [37, 38]. De plus, elle permet également de vérifier la limite de Lieb-Oxford [39] lorsque gradient réduit tend vers l'infini :

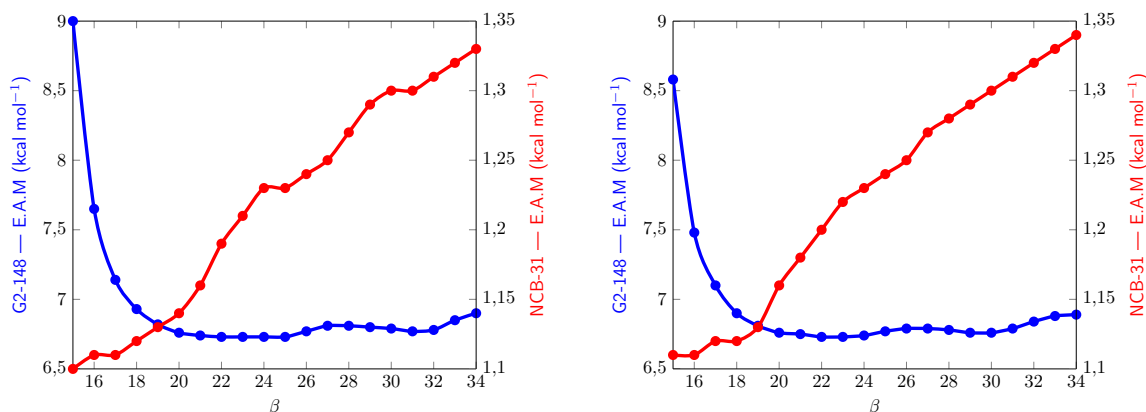
$$\mathcal{F}_x^{\text{revPBE} \rightarrow \text{PBE}}[x] \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} 1 + \kappa_{\text{PBE}} \quad (6.21)$$

Le facteur d'échange $\mathcal{F}_x^{\text{revPBE} \rightarrow \text{PBE}}$ rassemble donc de nombreux points communs avec celui de PBE. Le seul point divergeant demeure la présence du paramètre κ_{revPBE} dans son expression. Dans le but de simplifier l'approche, il est par conséquent envisageable d'effectuer directement la connexion au niveau du paramètre κ . Une approche similaire et appliquée aux solides avait vu le jour en 2010 [131], établissant une connexion sur le paramètre μ , point de divergence entre les fonctionnelles d'échange PBE et PBEsol [132]. En conséquence, le facteur d'échange de la nouvelle fonctionnelle baptisée PBEtrans s'écrit alors :

$$\mathcal{F}_x^{\text{PBEtrans}}[x] = 1 + \kappa[x] - \frac{\kappa[x]}{1 + \frac{\mu_{\text{PBE}}}{\kappa[x]} \left(\frac{x[\rho]}{x_0} \right)^2} \quad (6.22)$$

où κ n'est cette fois-ci plus un paramètre mais une fonction du gradient réduit telle que :

$$\kappa[x] = (1 - f_{\alpha, \beta}[x]) \times \kappa_{\text{revPBE}} + f_{\alpha, \beta}[x] \times \kappa_{\text{PBE}} \quad (6.23)$$

(a) Performances du GRAC revPBE \rightarrow PBE.

(b) Performances de PBEtrans.

FIGURE 6.5 – Influence du paramètre β sur les performances des fonctionnelles d'échange type GRAC revPBE \rightarrow PBE et PBEtrans. Les erreurs absolues moyennes (E.A.M) sont exprimées en kcal mol⁻¹. Les calculs sont effectués avec la fonctionnelle de corrélation PBE. Le paramètre α est fixé à l'unité.

Cette forme plus compacte du facteur d'échange (6.22) est représentée en figure 6.4b. Elle vérifie les mêmes conditions aux limites que la connexion revPBE \rightarrow PBE. Son allure est également conservée. La seule différence marquée demeure au niveau de la région de passage avec un écart inférieur à 0,4 % pour $x[\rho] = \beta$.

6.5.2 Influence du paramètre β

Étant donné le peu d'influence apporté par le paramètre α sur les performances de la connexion revPBE \rightarrow PW91, la valeur 1 lui est à nouveau attribuée. En revanche, l'influence du paramètre β sur les performances du GRAC revPBE \rightarrow PBE (FIG. 6.5a) et de celles de PBEtrans (FIG. 6.5b) sont ici étudiées grâce aux bases de données G2-148 [43, 125, 126] et NCB-31 [127]. La base de données G2-148 regroupant cent quarante-huit énergies d'atomisation expérimentales est à nouveau utilisée afin d'éprouver les performances de ces deux nouvelles fonctionnelles dans la région de covalence. La base de données NCB-31 regroupant trente-et-une énergies de liaisons faibles est également utilisée afin d'éprouver leurs performances dans la région de non-covalence. Suivant le même protocole qu'au paragraphe 6.4.2, l'influence du paramètre β est étudiée en association avec la fonctionnelle de corrélation PBE. On note que les mêmes résultats sont disponibles en annexe (§A) avec la fonctionnelle de corrélation revTCA.

À première vue, les fonctionnelles d'échange revPBE \rightarrow PBE et PBEtrans semblent se comporter de façon similaire vis-à-vis des deux bases de données éprouvées. Ce comportement était prévisible en raison des similarités constatées lors du tracé (FIG. 6.4) des deux facteurs d'échange associés. On remarque que lorsque β augmente, l'erreur absolue moyenne sur les énergies d'atomisation diminue. En effet, plus β augmente et plus le domaine de prédominance de l'échange revPBE s'étend sur l'espace des gradients, laissant revPBE exercer ses talents lors de l'estimation des énergies d'atomisation. D'un autre côté, lorsque la valeur de β augmente, l'erreur sur les énergies de liaison faible augmente également. En effet, l'intervalle dans lequel la fonctionnelle d'échange PBE est prédominante diminue ; les atouts attribués à l'échange PBE demeurent alors affectés.

Un bon compromis sur le choix de la valeur du paramètre β se trouve ici encore au niveau

de la borne supérieure de « l'intervalle physique ». La valeur 19 est à nouveau attribuée à β .

6.5.3 Analyse des performances

Suivant le même protocole que celui mentionné au paragraphe 6.4.3, les performances des échanges GRAC revPBE \rightarrow PBE et PBEtrans sont ici analysées en imposant $\alpha = 1$ et $\beta = 19$, et en travaillant avec la corrélation PBE. Les bases de données G2-148 [43, 125, 126], NCB-31 [127], HB-10 [128] et DBH-24 [129, 130] sont à nouveau utilisées (TAB. 6.2), montrant que les performances de ces deux fonctionnelles d'échange sont tout à fait équivalentes, et présentent une déviation sur les valeurs moyennes inférieures à 0,1 kcal mol⁻¹. Comme dans le cas de la connexion entre revPBE et PW91, les performances des fonctionnelles basées sur la connexion demeurent meilleures — cas des énergies d'atomisation, des énergies de liaison faible, des énergies de liaison hydrogène —, voire équivalentes — cas des barrières réactionnelles —. Les fonctionnelles d'échange connectées sont donc à même d'apporter de bonnes performances lors de l'estimation d'un nombre important de propriétés.

	G2-148		NCB-31		HB-10		DBH-24	
	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>
revPBE	7,1	-28,9	1,5	5,9	0,8	1,4	6,8	24,8
revPBE \rightarrow PBE	6,8	30,0	1,1	4,5	0,5	1,6	7,5	15,9
PBEtrans	6,8	29,8	1,1	4,5	0,6	1,6	7,4	15,8
PBE	17,0	50,7	1,2	3,6	1,0	3,3	8,5	18,9

TABLE 6.2 – Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (*max.*) calculées à partir des bases de données G2-148, NCB-31, HB-10 et DBH-24, avec la corrélation PBE. Les paramètres α et β sont respectivement fixés à 1 et 19. Les erreurs sont exprimées en kcal mol⁻¹.

6.6 Vers les fonctionnelles hybrides

6.6.1 Modèle d'hybridation

Le trou d'échange étant mal estimé par les fonctionnelles GGAs, il est nécessaire de s'intéresser à l'hybridation de ces dernières afin d'améliorer grandement les performances. Comme discuté au paragraphe 6.1.1, l'hybridation est particulièrement importante lors de l'estimation de la position des transitions électroniques verticales en TD-DFT. La quantité d'échange Hartree-Fock à incorporer dans la fonctionnelle hybride globale doit donc être déterminée.

Suivant l'expression des hybrides théoriques (6.24), cette dernière devrait incorporer 25 % d'énergie d'échange Hartree-Fock, quantité en adéquation avec les bancs d'essai concernant l'estimation de la position des transitions verticales en TD-DFT [110]. L'expression de l'énergie d'échange et corrélation de l'hybride théorique HYB0 s'écrit alors :

$$E_{xc}^{\text{HYB0}}[\rho] = E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] + a_0(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{GGA}}[\rho]), \quad a_0 = \frac{1}{4} \quad (6.24)$$

6.6.2 Influence de la quantité d'échange Hartree-Fock

Suivant cette hypothèse, l'influence du paramètre a_0 (6.24) doit donc être étudiée afin de vérifier si les fonctionnelles d'échange GRAC revPBE \rightarrow PBE et PBEtrans, en association avec

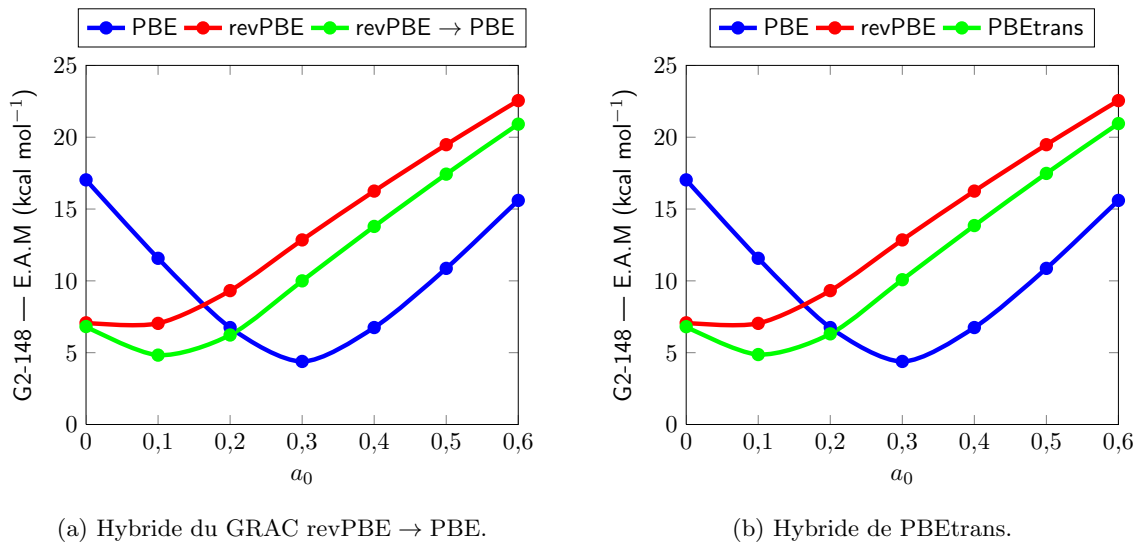


FIGURE 6.6 – Influence de la quantité a_0 d'échange Hartree-Fock introduite lors de l'hybridation des fonctionnelles connectées, sur les performances calculées à partir de la base de données G2-148. L'erreur absolue moyenne est exprimée en kcal mol⁻¹. La corrélation employée lors du calcul est PBE.

la corrélation PBE pourraient donner de bonnes performances lors de l'estimation des énergies d'atomisation. L'influence du paramètre a_0 est donc éprouvée sur la base de données G2-148 (FIG. 6.6).

Que ce soit l'hybride basée sur la fonctionnelle d'échange GRAC revPBE → PBE ou sur PBEtrans, les performances lors de l'estimation des énergies d'atomisation sont quasiment identiques. En revanche, les performances de ces deux hybrides demeurent beaucoup moins bonnes que celle basée sur PBE lorsque le paramètre a_0 (6.24) varie entre 0,22 et 0,25. Ce constat permet donc d'émettre certains doutes sur la fiabilité de telles hybrides lors de l'estimation de la position des transitions électroniques en TD-DFT. Malheureusement aucune base de données n'a pu être éprouvée avec ce type de fonctionnelle hybride, cependant au vu des résultats obtenus avec les énergies d'atomisation, on s'attend à des performances équivalentes, voire moins bonnes que celles obtenues avec la fonctionnelle PBE0 [49].

Chapitre 7

Vers le paradis de la précision chimique

Sommaire

7.1	Fonctionnelles doubles hybrides : généralités	79
7.1.1	Dernier échelon de l'échelle de Perdew	80
7.1.2	Approche Kohn-Shan perturbative	80
7.2	Empirisme et fonctionnelles doubles hybrides	82
7.2.1	Fonctionnelles doubles hybrides auto-cohérentes	82
7.2.2	Fonctionnelles doubles hybrides non auto-cohérentes	83
7.2.3	Fonctionnelles doubles hybrides non auto-cohérentes – OS <i>ansatz</i>	84
7.2.4	Analyse des performances	85
7.3	Théorie et fonctionnelles doubles hybrides	87
7.3.1	De la connexion adiabatique aux fonctionnelles doubles hybrides	88
7.3.2	Fonctionnelle double hybride sans paramètre : PBE0-DH	90
7.3.3	Analyse des performances	92
7.4	Correction empirique pour la dispersion	93
7.4.1	Fonctionnelles doubles hybrides et systèmes dispersifs	93
7.4.2	Dispersion empirique	95
7.4.3	Analyse des résultats	97

Les fonctionnelles d'échange et corrélation construites suivant l'approximation des gradients généralisés (§6) présentent rapidement certaines faiblesses lorsqu'il s'agit d'estimer des propriétés thermodynamiques ou d'interactions à longue distance. L'incorporation d'échange Hartree-Fock à ces fonctionnelles d'échange et corrélation améliore leurs performances, et permet même d'estimer avec précision les positions des transitions électroniques entre l'état fondamental et les états excités. Les fonctionnelles hybrides se présentent donc comme un bon compromis en DFT. Cependant ces dernières sont loin d'être infaillibles, notamment lorsqu'elles sont utilisées pour estimer des énergies d'interaction à longue distance. Suivant cette idée, une nouvelle famille de fonctionnelles de la densité est dans ce chapitre abordée : les fonctionnelles doubles hybrides.

7.1 Fonctionnelles doubles hybrides : généralités

En introduisant une certaine proportion d'échange Hartree-Fock lors de l'estimation du terme d'énergie d'échange et corrélation, les fonctionnelles hybrides déclaraient déjà leur dépendance

directe en les orbitales Kohn-Sham occupées. Elles inauguraient ainsi la quatrième marche de l'échelle de classification de fonctionnelles proposée par Perdew [51]. La cinquième et ultime marche de cette échelle se propose d'introduire la dépendance en les orbitales Kohn-Sham non-occupées, dernière étape vers le paradis de la précision chimique.

7.1.1 Dernier échelon de l'échelle de Perdew

L'une des premières tentatives pour atteindre la dernière marche de l'échelle de Perdew [51] fut baptisée « *random-phase approximation* » (RPA). Cette approximation, également connue sous l'appellation « approximation des phases aléatoires » fut introduite par Bohn et Pines dès 1951 [133–135]. D'abord dérivée des équations Hartree-Fock dépendantes du temps, puis élargies aux équations Kohn-Sham, la RPA introduit dans l'expression du terme d'échange et corrélation, une dépendance en les orbitales Kohn-Sham occupées et non-occupées, dépendance traduisant les excitations électroniques entre ces mêmes orbitales. Bien que qualitativement adéquate pour décrire les forces de dispersion à longue distance, la RPA présente ses limites lorsqu'elle est utilisée pour décrire les interactions de van der Waals de dimères [136].

Une autre façon d'introduire une dépendance en les orbitales Kohn-Sham non-occupées dans l'expression du terme d'échange et corrélation est de suivre l'approche détaillée par Mori-Sánchez et ses collaborateurs [137]. Ces derniers se basent sur l'approche « *optimized effective potential* » (OEP) [138] visant à décrire le terme d'échange et corrélation comme une fonctionnelle potentielle de la densité électronique. Ils construisent ainsi la fonctionnelle d'échange et corrélation par introduction d'un terme issu de la théorie des perturbations tronquée au second ordre, et minimisé par une procédure variationnelle. Ce terme de corrélation crée en conséquence la dépendance en les orbitales Kohn-Sham non-occupées, de la fonctionnelle d'échange et corrélation. Malheureusement, les résultats obtenus grâce à cette approche sont peu concluants, et laissent entrevoir des erreurs assez importantes en comparaison directe avec les valeurs expérimentales [137].

Malgré cet échec, les termes corrélatifs issus de la théorie des perturbations ne sont pas abandonnés. En effet, dès 1993 Görling et Levy [139, 140] avaient rigoureusement justifiés l'introduction de termes calculés cette fois par la théorie des perturbations, afin d'estimer la partie corrélation de la fonctionnelle DFT. Ils se basent ainsi sur le formalisme de la connexion adiabatique [139] et proposent d'utiliser les vecteurs et valeurs propres Kohn-Sham pour calculer un terme de corrélation [140] suivant l'approche Møller-Plesset [10]. Suivant un schéma similaire, Truhlar et ses collaborateurs [141] initièrent l'étude en mettant au point une nouvelle approche, baptisée « double hybride », paramétrisée et optimisée pour la cinétique. Plusieurs écoles utilisent aujourd'hui cette approche pour développer de nouvelles fonctionnelles de la densité dites « doubles hybrides », écoles dont les différents idéaux seront discutés dans la suite de ce chapitre. Leurs applications sont variées et s'étendent même jusqu'à l'étude des états excités [142].

7.1.2 Approche Kohn-Shan perturbative

D'un point de vue purement pragmatique, l'approche Kohn-Sham perturbative se construit suivant les mêmes mécanismes — théorie de la perturbation Rayleigh-Schrödinger [10] — que ceux utilisés pour calculer les termes de corrélation de différents ordres à partir de la fonction d'onde polyélectronique Hartree-Fock. L'énergie totale E de l'état fondamental se décompose en

conséquence telle que :

$$E = E^{\text{HF}} + \sum_{i=2}^{\infty} E_c^{\text{MP}i} \quad (7.1)$$

où $E_c^{\text{MP}i}$ représente le terme énergétique d'ordre i calculé par la méthode Møller-Plesset [10], et E^{HF} l'énergie Hartree-Fock. On note que l'énergie Hartree-Fock est la somme des termes d'ordre zéro et un de l'énergie totale de l'état fondamental.

L'approche Kohn-Sham perturbative se construit sur le même mécanisme (7.1), et ainsi il est possible d'écrire :

$$E = E^{\text{HYB}} + \sum_{i=2}^{\infty} E_c^{\text{GL}i} \quad (7.2)$$

où E^{HYB} représente l'énergie totale calculée grâce à une fonctionnelle hybride DFT, et $E_c^{\text{GL}i}$ le terme d'ordre i calculé à partir du déterminant Kohn-Sham, et de la méthode Görling-Levy [139]. Les calculs étant extrêmement coûteux en terme de ressources informatiques, la grande majorité des investigations se portent au maximum sur le terme perturbatif d'ordre deux, terme qui d'après le théorème de Brillouin [143–145] est uniquement décrit par des doubles excitations électroniques.

Soient $\{\varphi_i\}_{i \in [1, N]}$ une base de N fonctions d'ondes monoélectroniques Kohn-Sham dépendant uniquement des variables spatiales, et $\{\varepsilon_i\}_{i \in [1, N]}$ les N valeurs propres associées. On note alors p et p' les indices des orbitales Kohn-Sham occupées, et q et q' les indices des orbitales vacantes. L'énergie de corrélation $E_c^{\text{GL}2}$ calculée à partir de la théorie des perturbations Görling-Levy tronquée à l'ordre deux s'écrit alors :

$$E_c^{\text{GL}2} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{p=1 \\ p'=1}}^{N_{\text{occ}}} \sum_{\substack{q=1 \\ q'=1}}^{N_{\text{vac}}} \frac{|\langle qq' || pp' \rangle|^2}{(\varepsilon_q + \varepsilon_{q'}) - (\varepsilon_p + \varepsilon_{p'})} \quad (7.3)$$

avec N_{occ} le nombre d'orbitales occupées, et N_{vac} le nombre d'orbitales vacantes. Ces deux entités suivent ainsi la relation :

$$N = N_{\text{occ}} + N_{\text{vac}} \quad (7.4)$$

La quantité $\langle qq' || pp' \rangle$, utilisée dans l'équation 7.3 représente l'intégrale antisymétrique à deux électrons. Cette intégrale s'écrit telle que :

$$\langle qq' || pp' \rangle = \langle qq' | pp' \rangle - \langle qq' | p'p \rangle \quad (7.5)$$

où $\langle qq' | pp' \rangle$ représente la première intégrale symétrique à deux électrons qui s'écrit telle que :

$$\langle qq' | pp' \rangle = \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \varphi_q^*(\mathbf{r}) \varphi_{q'}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_p(\mathbf{r}) \varphi_{p'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (7.6)$$

et $\langle qq' | p'p \rangle$ la seconde intégrale symétrique à deux électrons qui s'écrit telle que :

$$\langle qq' | p'p \rangle = \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \varphi_q^*(\mathbf{r}) \varphi_{q'}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{p'}(\mathbf{r}) \varphi_p(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (7.7)$$

On pose à ce point N_e le nombre d'électrons du système chimique considéré. On note alors qu'un calcul de l'énergie de corrélation par l'une des méthodes perturbatives tronquées à l'ordre deux varie en N_e^5 .

7.2 Empirisme et fonctionnelles doubles hybrides

Un grand nombre de fonctionnelles doubles hybrides sont construites à partir d'une approche similaire à celle utilisée pour élaborer les fonctionnelles hybrides simples. Une approche empirique est alors employée afin d'optimiser au mieux les coefficients pondérant les différentes composantes énergétiques de la fonctionnelle de la densité, par rapport à des données expérimentales, ou des méthodes de calcul de référence type CCSD(T).

7.2.1 Fonctionnelles doubles hybrides auto-cohérentes

Au sens de Grimme, la construction de fonctionnelles doubles hybrides se base essentiellement sur une relation de pondération des différentes parts énergétiques issues à la fois de la théorie de la fonctionnelle de la densité, de la théorie Hartree-Fock et de la théorie des perturbations. Comme l'avait fait Becke avec la connexion adiabatique [23], Grimme se base sur l'approche formulée par Görling et Levy [139, 140] afin de mettre au point sa vision de la fonctionnelle hybride. Il décrit ainsi la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}^{\text{D-HYB}}$ telle que :

$$E_{xc}^{\text{D-HYB}}[\rho] = \underbrace{(1 - a_x)E_x^{\text{DFT}}[\rho] + a_x E_x^{\text{HF}}}_{\textcircled{1}} + \underbrace{(1 - a_c)E_c^{\text{DFT}}[\rho] + a_c E_c^{\text{GL2}}}_{\textcircled{2}} \quad (7.8)$$

où E_x^{DFT} et E_c^{DFT} représentent respectivement les parts d'énergie d'échange et corrélation calculées à partir d'une fonctionnelle DFT dite « pure », E_x^{HF} l'énergie d'échange Hartree-Fock, et E_c^{GL2} l'énergie de corrélation calculée par la méthode des perturbations Görling-Levy tronquée à l'ordre deux (§7.1.2). $\{a_x, a_c\}$ sont quant à eux deux paramètres à déterminer. Si le terme $\textcircled{1}$ de l'équation 7.8 est calculé de façon auto-cohérente, le terme $\textcircled{2}$ est lui obtenu à partir des fonctions d'onde et valeurs propres Kohn-Sham du terme $\textcircled{1}$.

Grimme choisit alors la fonctionnelle GGA d'échange B88 [44] et la fonctionnelle GGA de corrélation LYP [47] pour construire la fonctionnelle double hybride B2PLYP [60]. D'après la formulation (7.8), il proposa :

$$E_{xc}^{\text{B2PLYP}}[\rho] = (1 - a_x)E_x^{\text{B88}}[\rho] + a_x E_x^{\text{HF}} + (1 - a_c)E_c^{\text{LYP}}[\rho] + a_c E_c^{\text{GL2}} \quad (7.9)$$

où les paramètres $\{a_x, a_c\}$ ¹ furent optimisés d'une façon similaire à celle de Becke pour la fonctionnelle hybride B3PW91 [40], par rapport à des données thermodynamiques expérimentales [43, 125, 126].

Cette expression (7.9) permet d'améliorer grandement la qualité des résultats calculés par comparaison directe avec la fonctionnelle hybride B3LYP [46], diminuant de moitié l'erreur absolue moyenne lors du calcul des chaleurs de formation à 298 K² sur la base de données G2-148 [43, 125, 126].

Quelques mois plus tard Grimme et Schwabe modifièrent l'expression de la fonctionnelle d'échange et corrélation B2PLYP (7.9), remplaçant l'échange B88 par la version modifiée par Adamo et Barone mPW [112], de l'échange Perdew-Wang [124]. L'utilisation de l'échange mPW fut justifié par le fait que ce dernier permettait d'améliorer les performances de la fonctionnelle à faible valeur de la densité — interactions intramoléculaires de molécules de grande taille —. Ils créèrent ainsi la double hybride mPW2PLYP [146] dont l'expression était :

$$E_{xc}^{\text{mPW2PLYP}}[\rho] = (1 - a_x)E_x^{\text{mPW}}[\rho] + a_x E_x^{\text{HF}} + (1 - a_c)E_c^{\text{LYP}}[\rho] + a_c E_c^{\text{GL2}} \quad (7.10)$$

1. B2PLYP : $\{a_x = 0,53, a_c = 0,27\}$.

2. Erreurs absolue moyenne évaluée à 3,6 kcal mol⁻¹ pour B3LYP et 1,8 kcal mol⁻¹ pour B2PLYP.

où les paramètres a_x et a_c ³ prenaient respectivement les valeurs 0,55 et 0,25, après optimisation sur la même base de données que celle utilisée pour optimiser les coefficients de la double hybride B2PLYP. On remarque à ce point que ces paramètres sont très proches de ceux optimisés pour B2PLYP.

Par la suite, plusieurs autres optimisations des paramètres a_x et a_c furent effectuées par Martin et ses collaborateurs. On notera principalement les doubles hybrides B2KPLYP [147] et B2GPPLYP [148], fonctionnelles spécialement optimisées à partir de bases de données cinétiques. Ces fonctionnelles incorporent 70 % d'énergie d'échange Hartree-Fock, soit environ 20 % de plus que pour B2PLYP, et 40 % d'énergie de corrélation Görling-Levy, soit 15 % de plus que pour la double hybride originelle composée par Grimme.

Les mêmes auteurs ont également réoptimisé les deux paramètres a_x et a_c sur un nouvel ensemble de données thermodynamiques, et forment la fonctionnelle baptisée B2TPLYP [147]. Par différence avec B2PLYP, elle incorpore 60 % d'énergie d'échange Hartree-Fock, et 31 % d'énergie de corrélation Görling-Levy.

D'autres ont une fois encore réoptimisé les deux paramètres a_x et a_c sur un nouvel ensemble de données de molécules π -conjuguées. Ils forment alors la fonctionnelle B2 π PLYP [149] qui incorpore 60 % d'énergie d'échange Hartree-Fock, et 27 % d'énergie de corrélation Görling-Levy.

7.2.2 Fonctionnelles doubles hybrides non auto-cohérentes

Xu et ses collaborateurs se basent sur une entreprise complètement différente afin d'aborder le cinquième échelon de l'échelle de Perdew. Ces derniers se fondent sur les travaux de Cremer [150], travaux montrant que la fonctionnelle hybride B3LYP [46] était à même de reproduire une densité électronique équivalente à celle de l'approche de référence CCSD(T). En ce sens, ils vont utiliser les fonctions d'onde et valeurs propres Kohn-Sham afin de calculer la part d'énergie de corrélation perturbative obtenue grâce à la méthode Görling-Levy (7.3). À ce point là, Xu et ses collaborateurs obtiennent trois termes d'échange — E_x^{HF} , E_x^{LSDA} [29], E_x^{B88} [44] —, et deux termes de corrélation — E_c^{LSDA} [31], E_c^{LYP} [47] — calculés de façon auto-cohérente grâce à l'approche B3LYP, plus le terme de corrélation Görling-Levy E_c^{GL2} . Ils forment alors une nouvelle classe de fonctionnelles doubles hybrides, dont l'une d'entre elle fut nommée XYG3 [151], en mêlant ces six termes énergétiques tels que :

$$E_{xc}^{\text{XYG3}}[\rho] = E_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho] + a_{x_0}(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LSDA}}[\rho]) + a_x \Delta E_x^{\text{B88}}[\rho] + a_{c_0}(E_c^{\text{GL2}} - E_c^{\text{LSDA}}[\rho]) + a_c \Delta E_c^{\text{LYP}}[\rho] \quad (7.11)$$

où les paramètres $\{a_{x_0}, a_x, a_{c_0}, a_c\}$ ⁴ sont optimisés par rapport à des données thermodynamiques expérimentales [43, 125, 126, 152]. La part de correction de l'échange GGA ΔE_x^{B88} est donnée par la fonctionnelle de Becke [44] telle que :

$$\Delta E_x^{\text{B88}}[\rho] = E_x^{\text{B88}}[\rho] - E_x^{\text{LSDA}}[\rho] \quad (7.12)$$

tandis que la part de correction de la corrélation GGA ΔE_c^{LYP} était donnée par la fonctionnelle de Lee-Yang-Parr [45] telle que :

$$\Delta E_c^{\text{LYP}}[\rho] = E_c^{\text{LYP}}[\rho] - E_c^{\text{LSDA}}[\rho] \quad (7.13)$$

Cette expression (7.11) permet d'améliorer grandement la qualité des résultats calculés par comparaison directe avec la fonctionnelle hybride B3LYP, ou la double hybride B2PLYP. Il est

3. mPW2PLYP : $\{a_x = 0,55, a_c = 0,25\}$.

4. XYG3 : $\{a_{x_0} = 0,80, a_x = 0,21, a_{c_0} = 32, a_c = 1 - a_{c_0} = 0,68\}$.

toutefois à noter que par différence avec ces dernières, l'énergie d'échange et corrélation de la double hybride XYG3 n'est plus calculée de façon auto-cohérente.

7.2.3 Fonctionnelles doubles hybrides non auto-cohérentes – OS *ansatz*

Qu'elles soient calculées de façon auto-cohérentes ou non, les fonctionnelles doubles hybrides comportent une part énergétique calculée suivant la théorie des perturbations [10], étape qui bien entendu permet d'améliorer grandement la qualité des résultats, mais qui reste une étape limitante lorsque l'on raisonne en terme de temps de calcul. Ce terme calculé à partir des fonctions d'onde et valeurs propres Kohn-Sham se dépose comme suit :

$$E_c^{\text{GL2}} = E_c^{\text{OS-GL2}} + E_c^{\text{SS-GL2}} \quad (7.14)$$

où $E_c^{\text{OS-GL2}}$ représente la composante spins opposés de la partie perturbative, et $E_c^{\text{SS-GL2}}$ la partie spins parallèles. Comme il l'a déjà été fait lors de l'investigation SCS-MP2 [153], il est possible de pondérer ces deux composantes afin d'affiner ces résultats, et même d'éliminer la composante spins parallèles comme l'a montré la mise au point du SOS-MP2 [154]. Cette approche a ainsi montré que le coût de calcul pouvait alors être réduit de N_e^5 à N_e^4 , N_e représentant le nombre d'électron du système, lorsqu'elle est abordée par les transformées de Laplace [155]. Suite à cela, Xu et ses collaborateurs [156] proposèrent d'écrire l'*ansatz* suivant :

$$E_c^{\text{GL2}} = c_{\text{OS}} E_c^{\text{OS-GL2}} \quad (7.15)$$

où c_{OS} est un paramètre empirique à optimiser. Sur le même schéma que XYG3, tout en prenant en compte cet *ansatz* (7.15), ils proposèrent une nouvelle fonctionnelle double hybride non auto-cohérente baptisée XYGJ-OS [156] dont l'expression est traduite par :

$$E_{xc}^{\text{XYGJ-OS}}[\rho] = a_x E_x^{\text{HF}} + (1 - a_x) E_x^{\text{LSDA}}[\rho] + a_{c_0} E_c^{\text{LSDA}}[\rho] + a_{c_1} E_c^{\text{LYP}}[\rho] + a_{c_2} E_c^{\text{OS-GL2}} \quad (7.16)$$

où les paramètres $\{a_x, a_{c_0}, a_{c_1}, a_{c_2}\}$ ⁵ sont à nouveau optimisés par rapport à des données thermodynamiques expérimentales [43, 125, 126, 152]. Comme pour XYG3, les différentes composantes d'échange et de corrélation sont calculés à partir de l'autocohérence du calcul B3LYP. On note toutefois que la composante d'échange GGA est éliminée. Bien que plus rapide en terme de temps de calculs, la double hybride XYGJ-OS est à même de fournir des résultats de qualité similaire à XYG3 [156].

Fort de ce compromis permettant à la fois d'augmenter la qualité des résultats, comme de diminuer le temps de calculs, une nouvelle fonctionnelle double hybride basée sur les fonctions d'onde et les valeurs propres Kohn-Sham PBE0 est ici implémentée dans la suite logicielle Gaussian'09 [103]. Baptisée xDH-PBE0 [157], cette fonctionnelle double hybride non auto-cohérente s'écrit :

$$E_{xc}^{\text{xDH-PBE0}}[\rho] = a_x E_x^{\text{HF}} + (1 - a_x) E_x^{\text{PBE}}[\rho] + a_{c_0} E_c^{\text{PBE}}[\rho] + a_{c_1} E_c^{\text{OS-GL2}} \quad (7.17)$$

où les paramètres $\{a_x, a_{c_0}, a_{c_1}\}$ ⁶ sont ici encore optimisés par rapport à des données thermodynamiques expérimentales [43, 125, 126, 152], tandis que les différents termes énergétiques d'échange et corrélation sont calculés avec la densité électronique PBE0.

5. XYGJ-OS : $\{a_{x_0} = 0,77, a_{c_0} = 0,23, a_{c_1} = 27, a_{c_2} = 0,44\}$.

6. xDH-PBE0 : $\{a_{x_0} = 0,83, a_{c_0} = 0,53, a_{c_1} = 0,54\}$.

En comparaison directe avec XYGJ-OS (7.16), la quantité d'échange Hartree-Fock incorporée dans xDH-PBE0 (7.17) est légèrement plus importante, mais reste du même ordre que celle incorporée dans XYG3 (7.11) (0,80). On note toutefois que cette quantité d'échange exact est beaucoup plus importante que pour une double hybride auto-cohérente telle que B2PLYP (7.9) (0,57). En ce qui concerne la corrélation calculée par perturbation, la quantité introduite dans xDH-PBE0 (0,54) est plus importante que celle utilisée pour XYGJ-OS (0,44). Ces valeurs sont toutefois moins importantes que celles utilisées pour XYG3 (0,68) alors que cette dernière prend en compte la composante spins parallèles. Malgré de telles observations, il est difficile d'établir un lien significatif entre les différentes parts énergétiques. Il se dégage toutefois que la part d'échange exact et de corrélation calculée par perturbation est bien moindre dans une double hybride auto-cohérente, plutôt que dans une double hybride non auto-cohérente.

7.2.4 Analyse des performances

Qu'elles soient doubles hybrides auto-cohérentes (7.2.1), doubles hybrides non auto-cohérentes (7.2.2), ou même doubles hybrides non auto-cohérentes basées sur l'*ansatz* des spins opposés (7.2.3), les performances de ces différentes fonctionnelles de la densité empiriques sont à présent éprouvées sur les différentes bases de données suivantes :

1. La première base de données est la G3-223 [152]. Cette base de données avait déjà été utilisée au chapitre 6, sous sa forme G2-148 [43, 125, 126] afin de mesurer la capacité de la fonctionnelle à reproduire les données expérimentales d'énergies d'atomisation. La base G2-148 est ici augmentée par soixante-quinze nouvelles références, et est utilisée pour calculer les chaleurs de formations à 298 K, en lieu et place des énergies d'atomisation. Ces chaleurs de formation sont alors obtenues à partir d'un protocole détaillé comme suit. Toutes les géométries des systèmes chimiques sont d'abord optimisées d'une part grâce à l'hybride globale B3LYP [46], et d'autre part avec PBE0 [49, 50], sur la base triple- ζ 6-311+(d, p). Un calcul de fréquence est ensuite mené sur les géométries optimisées avec la même base de fonctions gaussiennes, afin d'obtenir les énergies de point zéro, ou *zero-point energies*. Les chaleurs de formation à 298 K des doubles hybrides B2PLYP et XYG3 sont alors calculées à partir des énergies de points zéro B3LYP, mises à l'échelle par un facteur 0,9812 [158], et les valeurs des énergies sont dans le même temps raffinées sur une base plus importante : 6-311+(3 $df, 2p$). Le même protocole est suivi pour calculer les chaleurs de formation de la double hybride xDH-PBE0, en se basant sur les énergies de point zéro PBE0 mises à l'échelle par le même facteur.
2. La seconde base de données est la NCB-31 [127]. Déjà mentionnée au chapitre 6, cette base regroupe trente-et-une énergies de liaison faible de référence, dont six énergies de liaison hydrogènes, sept énergies de complexes à transfert de charge, six énergies de dipôles en interaction, sept énergies d'interactions faibles, et cinq énergies de complexes en interaction $\pi - \pi$. La base triple- ζ 6-311+(3 $df, 2p$) est utilisée pour calculer les points d'énergie.
3. La troisième base de données est la S-22 [159]. Cette dernière regroupe à nouveau vingt-deux énergies d'interactions faibles, dont sept énergies de liaisons hydrogène, huit énergies de complexes dont les interactions sont à caractère dispersif, et sept autres énergies d'interaction faibles diverses. La base triple- ζ 6-311+(3 $df, 2p$) est à nouveau utilisée pour calculer les points d'énergie.
4. La quatrième base de données est composée de deux sous-ensembles nommés HTBH-38 [160, 161], et NHTBH-38 [161]. Le premier sous-ensemble est composé de trente-huit

barrières correspondant à dix-neuf réactions faisant intervenir des transferts d’atomes d’hydrogène. Le second sous-ensemble est lui composé de trente-huit barrières correspondant également à dix-neuf réactions faisant elles intervenir des transferts d’atomes lourds, des substitutions nucléophiles, et des réactions d’associations. La base triple- ζ 6-311+(3df, 2p) est utilisée pour calculer les points d’énergie.

	G3-223		NCB-31		S-22		HTBH-38 — NHTBH-38		
	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	E.A.M	<i>max.</i>
B3LYP	4,7	-19,8	1,0	4,7	3,5	12,1	4,4	4,7	10,3
B2PLYP	4,6	-20,4	0,5	2,0	1,4	4,8	1,8	2,1	6,8
XYG3	1,8	-16,7	0,3	-1,5	0,2	-0,6	0,8	1,3	-4,5
PBE0	6,2	-23,4	0,7	-3,2	2,0	8,3	4,4	3,5	14,4
xDH-PBE0	2,4	-19,9	0,3	1,2	0,6	2,0	1,4	1,6	-5,1

TABLE 7.1 – Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (*max.*) calculées à partir des bases de données G3-223, NCB-31, S-22, HTBH-38 et NHTBH-38. Les erreurs sont exprimées en kcal mol⁻¹.

Les performances des différentes fonctionnelles lors du calcul des chaleurs de formations à 298 K sont assez mitigées (TAB. 7.1). Concernant la famille des fonctionnelles hybridées et doubles hybridées à partir des GGAs B88 et LYP, les performances ne sont pas flagrantes lors du passage de l’hybride globale B3LYP, à la double hybride auto-cohérente B2PLYP. Les erreurs absolues moyennes (E.A.M) sont dès lors respectivement évaluées à 4,7 et 4,6 kcal mol⁻¹. Le passage à la double hybride non auto-cohérente XYG3 améliore par contre grandement les résultats, diminuant l’erreur absolue moyenne à 1,8 kcal mol⁻¹. Cette amélioration n’est pas surprenante étant donné que les paramètres de cette fonctionnelle ont été optimisés afin de minimiser les erreurs de cette base de données. Cependant, les très bonnes performances fournies par cette approche restent à souligner. La seconde famille rassemble quant à elle les fonctionnelles hybridées et doubles hybridées construites à partir des GGAs d’échange et corrélation PBE. Aucune double hybride auto-cohérente et construite de façon empirique n’est ici comparée à l’hybride PBE0, cependant les performances de cette dernière sont à comparer avec la double hybride non autocohérente et construite suivant l’*ansatz* des spins opposés. L’erreur absolue moyenne passe alors de 6,2 kcal mol⁻¹ pour PBE0, à 2,4 kcal mol⁻¹ pour xDH-PBE0, soit un gain non négligeable de 3,8 kcal mol⁻¹. Rappelons toutefois que comme pour XYG3, les paramètres de xDH-PBE0 ont été optimisés afin de minimiser les erreurs sur cette base de données. Au vu de ces résultats, on peut alors affirmer que le passage de l’hybride globale à la double hybride autocohérente n’améliore que peu les résultats, qui eux mêmes étaient bien meilleurs que ceux apportés par les fonctionnelles dites « pures ». Les performances des doubles hybrides non autocohérentes restent cependant non négligeables.

La capacité des fonctionnelles hybridées et doubles hybridées à reproduire les énergies de liaisons non-covalentes est à présent éprouvée sur la base de données NCB-31 (TAB. 7.1). Qu’importe la famille, l’introduction d’une certaine quantité d’énergie de corrélation calculée suivant la théorie des perturbations tronquée à l’ordre deux, apporte une avancée majeure à ce type d’estimation, allant jusqu’à diminuer les erreurs par un facteur supérieur à deux. La classe des doubles hybrides est donc plus à même à reproduire les comportements asymptotiques que la classe des hybrides globales. Concernant la famille de fonctionnelles construites sur les GGAs B88 et LYP, le passage de B3LYP à B2PLYP diminue cette fois l’erreur d’une façon significative, les portant respectivement à 1,0 et 0,5 kcal mol⁻¹. La double hybride non auto-cohérente

XYG3 fait également ses preuves et donne une erreur absolue moyenne de 0,3 kcal mol⁻¹. Malgré la non optimisation de ces paramètres sur la base de données NCB-31, cette fonctionnelle est également à même d’apporter d’excellents résultats. La famille des fonctionnelles construites à l’aide des GGAs PBE suit dès lors le même comportement, montrant une nette amélioration des performances lors du passage de PBE0 (0,7 kcal mol⁻¹) à xDH-PBE0 (0,3 kcal mol⁻¹). On note au passage la qualité des résultats apportés par PBE0 lors de ce type de calcul, même si les paramètres de cette dernière n’ont pas subi d’optimisation.

Les fonctionnelles hybridées et doubles hybridées sont également testées sur la base de données S-22 mise au point par Hobza et ses collaborateurs [159] (TAB. 7.1). Cette base de données permet à nouveau de vérifier si les dites fonctionnelles sont à même à reproduire les énergies de liaisons non-covalentes. Les conclusions qui en ressortent sont les mêmes que celles tirées à partir de la base de données NCB-31, à savoir l’amélioration des performances lors de l’ajout d’énergie de corrélation calculée à partir de la méthode des perturbations tronquée à l’ordre deux. L’écart est ainsi beaucoup plus marqué entre les hybrides et les doubles hybrides. En exemple, on relate alors une erreur absolue moyenne de 2,0 kcal mol⁻¹ pour l’hybride globale PBE0, alors que la double hybride associée xDH-PBE0 donne une erreur absolue moyenne de 0,6 kcal mol⁻¹.

La dernière propriété éprouvée se révèle être la faculté à reproduire les énergies de barrières réactionnelles de réactions de transfert d’atomes d’hydrogène HTBH-38 (TAB. 7.1), ou de réactions d’associations moléculaires, de substitutions nucléophiles, et de transfert d’atomes lourds NHTBH-38 (TAB. 7.1). Chaque fonctionnelle présente des performances à peu près équivalentes que ce soit sur la base de données HTBH-38 ou sur la base NHTBH-38. Cependant, les écarts se creusent une fois de plus lorsque l’on compare les performances des différentes fonctionnelles sur la même base de données. Les fonctionnelles issues de la première famille (base GGAs B88 et LYP) augmentent leurs performances d’un facteur supérieur à deux lors du passage de l’hybride globale B3LYP (4,4 kcal mol⁻¹ — HTBH-38 et 4,7 kcal mol⁻¹ NHTBH-38), à la double hybride auto-cohérente B2PLYP (1,8 kcal mol⁻¹ — HTBH-38 et 2,1 kcal mol⁻¹ NHTBH-38). Il en va de même lors du passage de la double hybride autocohérente à la double hybride non autocohérente XYG3 (0,8 kcal mol⁻¹ — HTBH-38 et 1,3 kcal mol⁻¹ NHTBH-38). La famille construite sur les GGAs d’échange et corrélation PBE présente à son tour des résultats similaires, avec des performances augmentées d’un facteur supérieur à trois lors du passage de l’hybride globale PBE0 (4,4 kcal mol⁻¹ — HTBH-38 et 3,5 kcal mol⁻¹ NHTBH-38), à la double hybride non autocohérente xDH-PBE0 (1,4 kcal mol⁻¹ — HTBH-38 et 1,6 kcal mol⁻¹ NHTBH-38).

Au regard de toutes ces propriétés, il ressort que les fonctionnelles doubles hybrides non auto-cohérentes telles que XYG3 ou xDH-PBE0 sont à même à donner des résultats optimaux dans chacun des cas. On notera en revanche que ce type de fonctionnelle ressemble toutefois plus à une méthode telles que les *Gn*-theory [41–43] plutôt qu’à une véritable fonctionnelle de la densité DFT. On notera également les performances accrues du B2PLYP par comparaison directe avec B3LYP, performances qui sont surtout marquantes lorsqu’elles sont mesurées sur des bases de données faites à partir de complexes présentant des interactions à longue distance.

7.3 Théorie et fonctionnelles doubles hybrides

Plus qu’une simple combinaison linéaire de différents termes énergétiques pondérés par un nombre plus ou moins important de paramètres déterminés grâce à des bases de données expérimentales, l’idée est ici de faire naître un formalisme capable de minimiser le nombre de coefficients empiriques impliqués dans l’expression de l’énergie d’échange et corrélation des fonctionnelles doubles hybrides.

7.3.1 De la connexion adiabatique aux fonctionnelles doubles hybrides

Lors de leur tentative de rationalisation des fonctionnelles hybrides Perdew, Burke et Ernzerhof [48] s'étaient basés sur le formalisme de la connexion adiabatique (§1.4.2). Ils avaient alors proposé une expression analytique simple pour évaluer l'énergie potentielle d'échange et corrélation U_{xc}^λ dépendant du paramètre λ , en intégrant ce terme énergétique entre $\lambda = 0$ — système des électrons non-interagissants — et $\lambda = 1$ — système réel —. Dans sa formulation originelle, le terme d'énergie potentielle d'échange et corrélation dépendant du paramètre λ s'écrit comme la différence entre la dérivée par rapport à ce même paramètre λ de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn F_{HK}^λ , et du terme d'énergie d'interaction coulombienne classique J . Il s'écrit tel que :

$$U_{xc}^\lambda[\rho] = \frac{\partial F_{\text{HK}}^\lambda[\rho]}{\partial \lambda} - J[\rho] \quad (7.18)$$

Au cours de l'année 2011, Sharkas, Toulouse et Savin [162] entreprirent la rationalisation des fonctionnelles doubles hybrides, en se basant dans un premier temps sur le formalisme de la connexion adiabatique. Par différence avec Perdew et ses collobarateurs [48], ces premiers ne travaillent pas directement sur l'énergie potentielle d'échange et corrélation (7.18), mais sur le complément de l'énergie d'échange et corrélation. On définit alors un paramètre $\mu \in [0, 1]$. Le complément de l'énergie d'échange et corrélation E_{xc}^μ dépendant du paramètre μ se déduit de la relation :

$$E_{xc}^\mu[\rho] = \int_\mu^1 U_{xc}^\lambda[\rho] d\lambda \quad (7.19)$$

L'expression de l'énergie d'échange et corrélation utilisée entre autres par Perdew et ses collaborateurs [48] devient un cas particulier ($\mu = 0$) de l'expression (7.19). Ce complément de l'énergie d'échange et corrélation dépendant du paramètre μ se décompose comme suit :

$$E_{xc}^\mu[\rho] = E_x^\mu[\rho] + E_c^\mu[\rho] \quad (7.20)$$

où E_x^μ et E_c^μ représentent respectivement la partie d'échange et la partie de corrélation de E_{xc}^μ . L'énergie potentielle d'échange et corrélation (7.18) étant de façon constante, dépendante du terme d'énergie d'interaction coulombienne classique, après intégration sur l'intervalle $\lambda \in [\mu, 1]$, la dépendance devient linéaire en μ . La partie d'échange (7.20) s'écrit en conséquence :

$$E_x^\mu[\rho] = \mu E_x^{\text{HF}} + (1 - \mu) E_x^{\text{DFT}}[\rho] \quad (7.21)$$

où E_x^{HF} représente l'énergie d'échange Hartree-Fock, et E_x^{DFT} représente l'énergie d'échange DFT. En revanche, la partie de corrélation (7.20) ne comporte pas de dépendance linéaire en le paramètre μ , mais peut être obtenue grâce à la mise à l'échelle uniforme des coordonnées de la densité électronique ρ [163–166]. Il en découle :

$$E_c^\mu[\rho] = E_c^{\text{DFT}}[\rho] - \mu^2 E_c^{\text{DFT}}[\rho_\alpha], \quad \alpha = \frac{1}{\mu} \quad (7.22)$$

où E_c^{DFT} représente l'énergie de corrélation DFT, et ρ_α la densité électronique dont les coordonnées ont été uniformément mises à l'échelle. Elle s'exprime telle que :

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \alpha^3 \times \rho(\alpha \cdot \mathbf{r}) \quad (7.23)$$

Afin de former une fonctionnelle double hybride, et d'aborder le cinquième et dernier échelon de l'échelle de Jacob [51], un terme énergétique dépendant des orbitales Kohn-Sham non-occupées se doit d'être ajouté. Suivant l'approche décrite par Görling-Levy [139], un terme d'énergie de corrélation pondéré par un facteur quadratique et calculé suivant la théorie des perturbations peut s'ajouter à l'expression de l'énergie d'échange et corrélation de la fonctionnelle hybride. Si les termes perturbatifs d'ordre zéro et un forment l'expression de la fonctionnelle hybride, l'ajout de termes d'ordre deux incluant des doubles excitations électroniques [143–145] permet d'aboutir à une première expression d'une fonctionnelle double hybride. Ce terme de corrélation s'écrit en conséquence :

$$E_c^{\text{GL2},\mu} = \mu^2 E_c^{\text{GL2}} \quad (7.24)$$

La somme des trois différentes contributions énergétiques (7.21, 7.22 et 7.24) aboutit alors à l'énergie d'échange et corrélation suivant l'approximation « *density-scaled one-parameter double-hybrid* » (DS1DH) [162] dont l'expression est donnée par :

$$E_{xc}^{\text{DS1DH},\mu}[\rho] = \mu E_x^{\text{HF}} + (1 - \mu) E_x^{\text{DFT}}[\rho] + E_c^{\text{DFT}}[\rho] - \mu^2 E_c^{\text{DFT}}[\rho_\alpha] + \mu^2 E_c^{\text{GL2}} \quad (7.25)$$

On note à ce point que l'approximation DS1DH est le point de départ de divers raisonnements amenant vers les fonctionnelles doubles hybrides théoriques. Malheureusement, le terme d'énergie de corrélation en fonction de la densité électronique dont les coordonnées sont uniformément mises à l'échelle se doit d'être approximé dans le but d'être utilisé dans la plupart des codes de calcul de chimie quantique. Une première approximation [162] quelque peu drastique consiste à négliger cette mise à l'échelle. On obtient ainsi :

$$E_c^{\text{DFT}}[\rho_\alpha] \approx E_c^{\text{DFT}}[\rho] \quad (7.26)$$

L'équation (7.26) aboutit à l'énergie d'échange et corrélation suivant l'approximation « *one-parameter double-hybrid* » (1DH), et se déduit de l'équation (7.25) telle que :

$$E_{xc}^{\text{1DH},\mu}[\rho] = \mu E_x^{\text{HF}} + (1 - \mu) E_x^{\text{DFT}}[\rho] + (1 - \mu^2) E_c^{\text{DFT}}[\rho] + \mu^2 E_c^{\text{GL2}} \quad (7.27)$$

L'approximation 1DH (7.27) possède ainsi une dépendance linéaire en l'énergie d'échange Hartree-Fock, et une dépendance quadratique en l'énergie de corrélation Görling-Levy.

Une seconde approximation de ce terme d'énergie de corrélation en fonction de la densité électronique dont les coordonnées sont uniformément mises à l'échelle est également envisageable. Celle-ci plus raisonnable se base sur les conditions aux limites lorsque le paramètre μ tend vers zéro [139]. On a ainsi :

$$\begin{aligned} \lim_{\mu \rightarrow 0} E_c^{\text{DFT}}[\rho_\alpha] &= \lim_{\alpha \rightarrow +\infty} E_c^{\text{DFT}}[\rho_\alpha] \\ &= E_c^{\text{GL2}} \end{aligned} \quad (7.28)$$

Cette condition aux limites (7.28) permet d'approximer le terme d'énergie de corrélation fonction de la densité électronique dont les coordonnées sont uniformément mises à l'échelle de façon linéaire telle que :

$$E_c^{\text{DFT}}[\rho_\alpha] \approx (1 - \mu) E_c^{\text{GL2}} + \mu E_c^{\text{DFT}}[\rho] \quad (7.29)$$

L'équation (7.29) donne l'énergie d'échange et corrélation suivant l'approximation « *linear-scaled one-parameter double-hybrid* » (LS1DH) [167], et se déduit de l'équation (7.25) telle que :

$$E_{xc}^{\text{LS1DH},\mu}[\rho] = \mu E_x^{\text{HF}} + (1 - \mu) E_x^{\text{DFT}}[\rho] + (1 - \mu^3) E_c^{\text{DFT}}[\rho] + \mu^3 E_c^{\text{GL2}} \quad (7.30)$$

L'approximation LS1DH (7.30) possède ainsi une dépendance linéaire en l'énergie d'échange Hartree-Fock, et une dépendance cubique en l'énergie de corrélation Görling-Levy.

7.3.2 Fonctionnelle double hybride sans paramètre : PBE0-DH

Que ce soit l'expression de l'énergie d'échange et corrélation double hybride DS1DH (7.25), 1DH (7.27) ou LS1DH (7.30), toutes ces approches intègrent un et un seul paramètre μ à déterminer. De même, la partie d'échange et la partie de corrélation reste à déterminer. Dans le but de créer une fonctionnelle double hybride contenant le moins de paramètres possibles, et capable de respecter le plus de conditions physiques possibles, une investigation à ce sujet est ici menée [61, 167].

Au vu des brillantes performances (TAB. 7.1) apportées par les fonctionnelles hybrides globales B3LYP [46] et PBE0 [49], le choix de la partie DFT de la fonctionnelle d'échange et corrélation se porte sur des fonctionnelles régies par l'approximation des gradients généralisés. Les fonctionnelles d'échange B88 [44] ou PBE [35], ainsi que les parties de corrélation LYP [47] et PBE [35] sont analysées afin de savoir lesquelles sont à même de respecter les critères fixés ci-dessus. Si la partie d'échange B88 contient un paramètre dont la valeur est obtenue après minimisation de l'erreur sur des bases de données de références, l'échange PBE tente directement de satisfaire à deux conditions aux limites basées sur des contraintes physiques. De même si la partie de corrélation LYP contient quatre paramètres dont les valeurs sont déterminées de façon empirique, la forme mathématique de la partie de corrélation PBE laisse apparaître deux constantes déterminées sur des critères physiques. Dans le but de créer une fonctionnelle double hybride contenant le moins de paramètres empiriques possible et capable de satisfaire au plus de conditions physiques possible, la partie d'échange PBE, ainsi que la partie de corrélation PBE sont ici choisies.

La seconde étape consiste à présent à choisir l'expression de l'énergie d'échange et corrélation de la fonctionnelle double hybride [167]. Si l'approche 1DH est quelque peu drastique (7.27), l'approche LS1DH (7.30) demeure beaucoup plus raisonnable, respectant ainsi la limite inférieure du terme d'énergie de corrélation fonction de la densité électronique dont les coordonnées sont uniformément mises à l'échelle. Afin de s'assurer que l'approche LS1DH demeure la meilleure approximation de l'approche DS1DH, l'influence des performances des différentes expressions de l'énergie d'échange et corrélation est éprouvée en fonction du paramètre μ sur la base de données d'énergies d'atomisation AE-6 [129] (FIG. 7.1a). Cette base de données est composée de six énergies d'atomisation expérimentales. Tous les calculs sont effectués grâce à la base de fonctions gaussiennes quadruple- ζ cc-pVQZ. Comme attendu, les approches DS1DH et LS1DH montrent des performances très proches et n'excédant pas 0,9 kcal mol⁻¹, performances qui d'ailleurs demeurent bien meilleures que celles obtenues grâce à l'approche 1DH. On notera d'ailleurs le respect du comportement de l'approche LS1DH, en comparaison avec DS1DH, lorsque le paramètre μ tend vers 0. L'approche LS1DH est donc bien évidemment retenue pour la construction de la double hybride sans paramètre.

La troisième et dernière étape se révèle être le choix de la valeur du paramètre μ . Une première solution consisterait à optimiser ce paramètre grâce à une base de données comportant des valeurs expérimentales de chaleurs de formation, comme l'a par exemple fait Grimme pour la

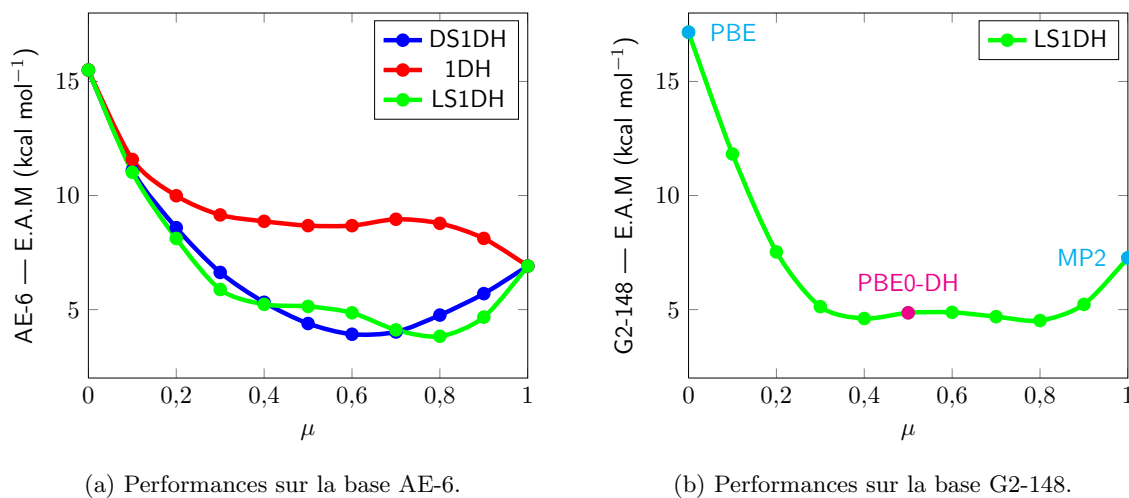


FIGURE 7.1 — Les fonctionnelles d'échange et corrélation DFT sont choisies comme appartenant à la famille PBE. (7.1a) Influence de l'expression de l'énergie d'échange et corrélation double hybride en fonction du paramètre μ sur la base de données d'énergies d'atomisation AE-6. (7.1b) Influence de l'approche LS1DH en fonction du paramètre μ sur la base de données d'énergies d'atomisation G2-148. Les erreurs absolues moyennes (E.A.M) sont exprimées en kcal mol^{-1} .

fonctionnelle double hybride B2PLYP [60]. Cette approche empirique ne convient malheureusement pas à la construction d'une fonctionnelle double hybride contenant le moins de paramètres possible, et capable de respecter le plus de conditions physiques possible. La seconde solution consiste cette fois à se baser sur les considérations physiques mises en avance par Becke lors de la construction de la fonctionnelle hybride BHandHLYP [23], considérations basées sur le formalisme de la connexion adiabatique. Le choix $\mu = \frac{1}{2}$ est par conséquent mis en évidence afin de former la fonctionnelle double hybride sans paramètre PBE0-DH [61]. L'expression de l'énergie d'échange et corrélation associée dérive directement de l'expression (7.30), et est par conséquent donnée par :

$$E_{xc}^{\text{PBE0-DH}}[\rho] = E_{xc}^{\text{PBE}}[\rho] + \frac{1}{2}(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{PBE}}[\rho]) + \frac{1}{8}(E_c^{\text{GL2}} - E_c^{\text{PBE}}[\rho]) \quad (7.31)$$

À titre de comparaison avec la fonctionnelle double hybride empirique B2PLYP, la fonctionnelle double hybride sans paramètre PBE0-DH comporte une quantité similaire d'échange Hartree-Fock — 50 % pour PBE0-DH et 53 % pour B2PLYP —. La quantité d'énergie de corrélation calculée par perturbation est par contre approximativement doublée lorsque l'on passe de PBE0-DH (12,5 %) à B2PLYP (27 %). On remarque à ce point qu'au vu des quantités d'échange Hartree-Fock et de corrélation calculée par la méthode des perturbations, quantités toutes deux incluses dans la double hybride B2PLYP, cette dernière suit l'approximation 1DH⁷.

Afin de s'assurer du choix cohérent du paramètre μ utilisé dans l'expression de l'énergie d'échange et corrélation PBE0-DH, son influence est éprouvée sur la base de données d'énergie d'atomisation G2-148 [43, 125, 126], base de données de taille vingt-cinq fois plus importante que AE-6 [129]. Les calculs sont alors menés grâce à la base de gaussiennes triple- ζ 6-311+(3df, 2pd). Les résultats demeurent sans équivoque (FIG. 7.1b), et corroborent les considérations physiques du choix du paramètre μ . Certes une optimisation de ce paramètre sur cette base de données

7. $0,53^2 \approx 0,28$.

aurait conduit aux valeurs $\mu = 0,4$ ou $\mu = 0,8$, réduisant alors l’erreur absolue moyenne de $0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, cependant il n’est point sûr que cette réduction d’erreur se reproduise sur des bases de données faisant intervenir des propriétés différentes. À ce titre, le choix $\mu = \frac{1}{2}$ est un bon compromis, et permet de s’affranchir de ce type de considération.

7.3.3 Analyse des performances

Suivant le même protocole que celui mentionné au paragraphe 6.4.3, les performances des fonctionnelles hybride et double hybride empiriques B3LYP et B2PLYP, ainsi que celles des fonctionnelles hybride et double hybride sans paramètre PBE0 et PBE0-DH sont confrontées. Les bases de données G2-148 [43, 125, 126], NCB-31 [127], HB-10 [128] et DBH-24 [129, 130] sont utilisées (TAB. 7.2) afin de comparer respectivement les performances de ces différentes fonctionnelles à estimer les énergies d’atomisation, les énergies d’interactions faibles, les énergies de liaisons hydrogène, ainsi que les énergies de barrières réactionnelles.

	G2-148		NCB-31		HB-10		DBH-24	
	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>
B3LYP	3,0	-9,9	0,9	4,5	0,4	1,7	4,8	9,9
B2PLYP	2,6	5,9	0,5	1,9	0,3	1,3	2,1	5,0
PBE0	5,3	-10,6	0,7	2,7	0,7	2,8	4,0	8,5
PBE0-DH	5,0	-16,8	0,5	1,9	0,5	2,4	1,6	3,1

TABLE 7.2 – Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (*max.*) calculées à partir des bases de données G2-148, NCB-31, HB-10 et DBH-24. Les erreurs sont exprimées en kcal mol^{-1} .

La famille des fonctionnelles empiriques, à savoir l’hybride B3LYP et la double hybride B2PLYP, est bien plus performante que celle des fonctionnelles sans paramètre concernant leur capacité à simuler les énergies d’atomisation (TAB. 7.2). À titre de comparaison, l’utilisation de l’hybride B3LYP permet un gain de $2,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ sur la base de données G2-148, par comparaison directe avec l’hybride PBE0. Cet écart se reporte également lorsque l’on compare la double hybride B2PLYP, avec PBE0-DH. Ces écarts sont à vrai dire peu étonnants, étant donné que les fonctionnelles de la famille empirique sont optimisées afin de minimiser l’erreur absolue moyenne calculée à partir de données d’atomisation. Malgré cela, la famille des fonctionnelles sans paramètre se comporte assez bien lorsqu’elles sont utilisées pour simuler ce type de données. On note à ce point que le passage de l’hybride à la double hybride diminue légèrement l’erreur absolue moyenne, avec un gain allant de $0,3$ à $0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ toutes familles confondues.

La capacité de ces deux familles de fonctionnelles est également éprouvée à simuler les énergies d’interactions faibles. Cette mise à l’épreuve s’effectue sur la base de données NCB-31 (TAB. 7.2). Que ce soit du côté de la famille des fonctionnelles empiriques, ou bien du côté de la famille des fonctionnelles sans paramètre, les performances des fonctionnelles doubles hybrides demeurent similaires sur cette base de données. La paramétrisation de B2PLYP n’apporte pas de gain supplémentaire, preuve de la fiabilité du modèle PBE0-DH. Le passage de l’hybride à la double hybride apporte un décroissement de l’erreur absolue moyenne — $0,7$ à $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour PBE0 et PBE0-DH —, décroissement dû à l’introduction d’énergie de corrélation calculée suivant la théorie des perturbations Görling-Levy, et qui permet une meilleure estimation des complexes régis par des interactions faibles.

La situation précédente se répète lorsque l’on s’intéresse à la capacité des fonctionnelles hybrides et doubles hybrides à simuler les énergies de liaisons hydrogène (TAB. 7.2). Mesurée

sur la base de données HB-10, l'erreur absolue moyenne passe de 0,7 kcal mol⁻¹ pour PBE0 à 0,5 kcal mol⁻¹ pour PBE0-DH. Une fois de plus l'introduction d'énergie de corrélation calculée suivant la théorie des perturbations Görling-Levy améliore l'estimation des interactions faibles. Le même schéma se reproduit avec la famille empirique.

La dernière base de données utilisée pour éprouver les capacités de ces fonctionnelles à simuler les énergies de barrières réactionnelles est nommée DBH-24 (TAB. 7.2). Un gain considérable de performances apparaît lors du passage des fonctionnelles hybrides aux fonctionnelles doubles hybrides. En exemple, si l'hybride empirique B3LYP simule les énergies de barrières réactionnelles avec une erreur absolue moyenne de 4,8 kcal mol⁻¹, B2PLYP les simule avec une erreur de 2,1 kcal mol⁻¹, laissant apparaître un gain de 2,7 kcal mol⁻¹. L'hybride PBE0 est par contre bien plus performante que B3LYP à ce sujet, affichant une erreur absolue moyenne de 4,0 kcal mol⁻¹, erreur qui diminue de façon drastique lors du passage à la double hybride PBE0-DH (1,6 kcal mol⁻¹).

Si les fonctionnelles doubles hybrides empirique B2PLYP ou sans paramètre PBE0-DH montrent des performances équivalentes, et particulièrement bonnes lorsqu'il s'agit d'estimer des énergies d'interactions faibles ou des énergies de barrières réactionnelles, cette classe de fonctionnelles permet de grandement améliorer des résultats par comparaison avec les fonctionnelles hybrides classiques type PBE0 ou B3LYP. L'ajout de multiples paramètres optimisés pour minimiser les erreurs absolues moyennes d'une base de données particulière n'est pas une solution décisive à la bonne performance de la fonctionnelle sur une vaste domaine de propriétés. Si cette dernière excelle sur la base de données pour laquelle elle a été optimisée, elle ne montre pas de meilleures performances sur d'autres bases de données, en comparaison directe avec une fonctionnelle sans paramètre.

7.4 Correction empirique pour la dispersion

7.4.1 Fonctionnelles doubles hybrides et systèmes dispersifs

L'ajout d'une quantité d'énergie de corrélation calculée selon la théorie des perturbations Görling-Levy devient un atout important lorsqu'il s'agit d'estimer des énergies d'interactions faibles ou bien des énergies d'interactions van der Waals. En effet la composante DFT de l'énergie de corrélation a tendance à décroître en fonction de la distance de corrélation électronique, rendant erronées les énergies d'interactions faibles. De surcroît, l'énergie de corrélation calculée selon la théorie des perturbations Görling-Levy ne s'annule pas en fonction de la distance de corrélation électronique. Son introduction permet ainsi de compenser l'erreur causée par la DFT, et par conséquent d'estimer avec une plus grande précision les énergies d'interactions faibles.

D'après Grimme et ses collaborateurs [168], la quantité d'énergie de corrélation calculée selon la théorie des perturbations Görling-Levy n'est pas introduite de manière assez importante pour parfaire ce type de travail. En ce sens, la fonctionnelle double hybride B2PLYP [60] n'est pas capable de compenser le caractère répulsif de la partie DFT à longue portée. Le remplacement de la partie d'échange B88 par mPW [112] dans la fonctionnelle mPW2PLYP [146] a toutefois permis d'améliorer les performances des doubles hybrides empiriques sur les systèmes régis par les interactions faibles, mPW se comportant beaucoup mieux pour des faibles valeurs de densité électronique. Les interactions de van der Waals, ou interactions dipôle-dipôle demeurent toutefois difficiles à décrire.

Ces constatations étant posées, les performances de la fonctionnelle double hybride sans paramètre PBE0-DH sont donc confrontées à celles de B2PLYP pour des systèmes régis par des interactions dispersives. Plusieurs bases de données membres de l'ensemble GMTKN30 [169]

et faisant intervenir de tels systèmes sont ainsi testées afin d'éprouver ces fonctionnelles. On mentionne alors les bases S-22 [159, 170], RG-6 [171, 172], ACONF [173], SCONF [169, 174] et CYCONF [175] dont la composition est la suivante :

1. La base de données S-22 [159, 170] regroupe vingt-deux énergies d'interactions faibles, dont sept énergies de liaisons hydrogène, huit énergies de complexes dont les interactions sont à caractère dispersif, et sept autres énergies d'interaction faibles diverses. Ces énergies de référence sont obtenues grâce à la méthode CCSD(T) extrapolée sur une base complète CBS. La base quadruple- ζ *aug-def2-QZVP* [169] est utilisée pour calculer les points d'énergie.
2. La seconde base de données dénommée RG6 [171, 172] comporte six énergies de dimères de gaz rares en interaction. Ces énergies sont obtenues à partir de l'expérience. La base quadruple- ζ *aug-def2-QZVP* est à nouveau utilisée pour calculer les points d'énergie.
3. La troisième base de données appelée ACONF [173] est composée d'énergies relatives de conformères d'alcanes en équilibre. La taille des conformères étudiés va du *n*-butane au *n*-octane, et les énergies de références sont obtenues à partir de méthodes CCSD(T) additionnée d'une extrapolation de Weizmann [176, 177]. La base quadruple- ζ *aug-def2-QZVP* est encore utilisée pour calculer les points d'énergie.
4. La quatrième base de données rassemble des énergies relatives de conformères de sucres. Dénommée SCONF [169, 174], elle incorpore des énergies de références CCSD(T) extrapolée sur une base complète CBS. La base quadruple- ζ *aug-def2-QZVP* [169] est utilisée pour calculer les points d'énergie.
5. La cinquième base de données est à son tour composée des énergies relatives de onze conformères de la cystéine. Baptisée CYCONF [175], elle intègre des énergies de références CCSD(T) extrapolée sur une base complète CBS. La base quadruple- ζ *aug-def2-QZVP* [169] est utilisée pour calculer les points d'énergie.

	S-22		RG-6		ACONF		SCONF		CYCONF	
	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>
B3LYP	3,8	-12,8	0,5	-1,3	1,0	1,8	1,0	2,2	0,4	-0,9
B2PLYP	1,8	-6,0	0,5	-0,7	0,5	0,9	0,6	1,3	0,2	-0,4
PBE0	2,3	-9,3	0,4	-0,8	0,6	1,2	0,5	1,3	0,6	1,0
PBE0-DH	1,7	-6,4	0,4	-0,6	0,4	1,0	0,5	1,2	0,4	0,7

TABLE 7.3 – Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (*max.*) calculées à partir des bases de données S-22, RG-6, ACONF, SCONF et CYCONF. Les erreurs sont exprimées en kcal mol⁻¹.

Au regard de tous ces résultats obtenus à l'aide de ces cinq bases de données (TAB. 7.3), une première observation déjà discutée grâce à d'autres bases de données (TAB. 7.2) apparaît à nouveau. L'introduction d'une quantité d'énergie de corrélation calculée grâce à la méthode des perturbations Görling-Levy améliore les performances des fonctionnelles. Ainsi, le passage d'une fonctionnelle hybride à une fonctionnelle double hybride se traduit par une augmentation des performances, que la fonctionnelle appartienne à la famille empirique ou à la famille sans paramètre. En outre, si l'hybride PBE0 semble plus adaptée que B3LYP à la description des interactions faibles, le rôle de la partie GGA de la fonctionnelle d'échange et corrélation en est sûrement pour quelque chose. Ce résultat se ressent également au niveau de la fonctionnelle double hybride. Si les performances de PBE0-DH demeurent équivalentes à celles de B2PLYP, voir même meilleures dans la majorité des cas, seulement 12,5 % d'énergie de corrélation calculée par la méthode des perturbations est introduite dans l'expression de l'énergie d'échange

et corrélation totale, alors que B2PLYP en incorpore le double. L'empirisme n'est donc pas une fois de plus, une solution universelle. Une fonctionnelle sans paramètre est tout à fait capable de rivaliser voir d'exceller dans certaines situations.

7.4.2 Dispersion empirique

Dans le but d'améliorer les performances des fonctionnelles doubles hybrides lors de l'estimation des énergies d'interaction de van der Waals, des corrections pour la dispersion peuvent être envisagées. Ces corrections permettent ainsi de compléter à longue portée, la part d'énergie de corrélation introduite en trop faible quantité pour annihiler le caractère répulsif de la partie DFT. Plusieurs modèles de correction pour la dispersion existent actuellement. Une approche complètement empirique consiste à introduire des termes attractifs faisant intervenir les distances interatomiques. On parle alors de DFT-D1 [178] ou DFT-D2 [179] selon la paramétrisation utilisée. Une approche plus récente et plus complexe, baptisée DFT-D3 [180] peut également être envisagée. Elle fait alors intervenir en plus des termes d'interactions à deux corps, des termes d'interactions à trois corps. D'autres approches encore plus complexes — dDsC [181] — font intervenir des termes dépendant de la densité électronique, mais ne seront pas détaillées dans cette étude.

La simplicité du modèle DFT-D2 [179] en fait de lui un bon candidat à l'essai. Ce modèle se construit alors tel que :

$$E^{\text{DFT-D2}} = E^{\text{KS-DFT}} + E_{\text{disp}} \quad (7.32)$$

où $E^{\text{DFT-D2}}$ représente l'énergie totale du système chimique selon l'approche DFT-D2, et E_{disp} le terme correctif pour la dispersion. Ce terme s'écrit tel que :

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{\alpha=1}^{N_n-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^{N_n} \frac{\sqrt{C_6^\alpha C_6^\beta}}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|^6} f_{\text{dmp}}(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta) \quad (7.33)$$

où N_n représente le nombre de noyaux du système à traiter, et \mathbf{r}_α et \mathbf{r}_β les coordonnées respectives des noyaux α et β . On note à ce point que le modèle est fonction de la distance interatomique à la puissance moins six. Afin d'affiner le modèle d'autres termes de puissance paire, et plus élevée pourraient être ajoutés. Les coefficients de dispersion C_6^α et C_6^β sont issus de la paramétrisation du modèle, et sont propres aux atomes noyaux α et β . Le paramètre s_6 dépend quant à lui de la fonctionnelle utilisée.

L'expression 7.33 est également composée d'une fonction d'amortissement f_{dmp} ou « *damping function* » qui permet d'empêcher les singularités pour de faibles valeurs de distances interatomiques. Cette fonction s'écrit telle que :

$$f_{\text{dmp}}(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta) = \frac{1}{1 + \exp \left[-d \left(\frac{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|}{r_\alpha^{\text{vdW}} + r_\beta^{\text{vdW}}} - 1 \right) \right]} \quad (7.34)$$

où r_α^{vdW} et r_β^{vdW} sont les rayons de van der Waals respectifs des atomes α et β , et d le facteur d'amortissement ou « *damping factor* » usuellement fixé à la valeur 20 [179]. Cette valeur a été choisie afin d'annuler les effets de la dispersion dans la région de covalence des atomes.

Ce modèle (7.33) de dispersion a ainsi été associé à la fonctionnelle double hybride B2PLYP [60] pour former la fonctionnelle double hybride corrigée pour la dispersion B2PLYP-D [182]. En

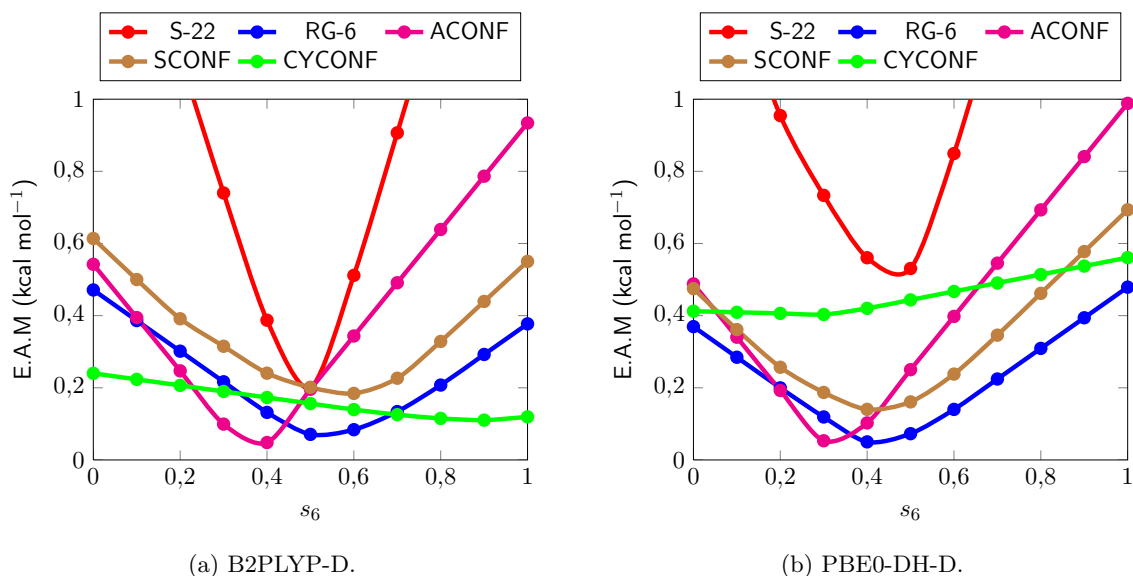


FIGURE 7.2 – Influence du coefficient s_6 sur les performances des fonctionnelles doubles hybrides corrigées pour la dispersion B2PLYP-D et PBE0-DH-D mesurées sur les bases de données S-22, RG-6, ACONF, CYCONF et SCINF. Les erreurs absolues moyennes (E.A.M) sont exprimées en kcal mol⁻¹.

toute logique, l'ajout de cette correction pour la dispersion est incompatible avec les fonctionnelles doubles hybrides car la corrélation électronique est alors doublement comptée à longue distance. Seulement l'ajout de cette corrélation empirique pourrait contribuer à compléter la corrélation électronique calculée par perturbation lorsque cette dernière est insuffisante. Suivant ce même schéma, la correction pour la dispersion DFT-D2 est ajoutée à la fonctionnelle double hybride PBE0-DH.

La première étape consiste alors à optimiser le paramètre s_6 pour la fonctionnelle double hybride PBE0-DH. En accord avec les travaux de Grimme [182], cette procédure d'optimisation consiste à minimiser l'erreur absolue moyenne sur la base de données S-22 [159, 170], base capable d'évaluer les performances d'une méthode lors de l'estimation des énergies de liaisons non-covalentes. Cette optimisation est ainsi réalisée à la fois pour la fonctionnelle B2PLYP-D (FIG. 7.2a), et sur la fonctionnelle PBE0-DH-D (FIG. 7.2b).

Les résultats obtenus confirment dès lors ceux jadis déterminés par Grimme pour B2PLYP-D [182], aboutissant à la valeur optimale 0,55 pour le paramètre s_6 , ainsi que ceux publiés dans le même temps de cette étude par Sancho-García [183] pour PBE0-DH-D ($s_6 = 0,47$). L'erreur sur la base de données S-22 décroît alors d'une façon assez significative, passant dès lors de 1,7 kcal mol⁻¹ à 0,5 kcal mol⁻¹ dans le cas de PBE0-DH-D, soit un gain de 1,2 kcal mol⁻¹. Le gain de performance se révèle similaire pour B2PLYP-D

Afin de confirmer ces choix pour le paramètre s_6 , son influence est également étudiée sur plusieurs autres bases de données faisant elles aussi intervenir des interactions non-covalentes (FIG. 7.2). On relate alors les bases RG-6, ACONF, CYCONF et SCINF. Au vu des résultats obtenus, le choix de la valeur du paramètre s_6 semble légèrement surestimée par rapport aux minima affichés pour les autres bases de données. Que ce soit pour la fonctionnelle double hybride B2PLYP-D ou bien PBE0-DH-D, l'erreur sur le paramètre s_6 avoisine 0,1. L'augmentation des performances sur les différentes bases de données est assez marquée pour les deux fonctionnelles. On note cependant que cette correction n'a que peu d'effet sur la base de données CYCONF.

	S-22		RG-6		ACONF		SCONF		CYCONF	
	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>
B2PLYP	1,8	-6,0	0,5	-0,7	0,5	0,9	0,6	1,3	0,2	-0,4
B2PLYP-D	0,3	0,9	0,1	0,1	0,3	-0,5	0,2	-1,1	0,1	-0,3
PBE0-DH	1,7	-6,4	0,4	-0,6	0,4	1,0	0,5	1,2	0,4	0,7
PBE0-DH-D	0,5	2,1	0,1	0,1	0,2	-0,4	0,1	-0,9	0,4	0,7

TABLE 7.4 – Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (*max.*) calculées à partir des bases de données S-22, RG-6, ACONF, SCONF et CYCONF. Le paramètre s_6 est fixé à la valeur 0,55 pour B2PLYP-D, et 0,47 pour PBE0-DH-D. Les erreurs sont exprimées en kcal mol⁻¹.

Les performances de la double hybride empirique B2PLYP, ainsi que son pendant corrigé pour la dispersion B2PLYP-D, puis celles de la double hybride sans paramètre PBE0-DH, ainsi que son pendant corrigé pour la dispersion sont analysées en détails sur les mêmes bases de données que précédemment (TAB. 7.4). Au regard des valeurs chiffrées, la correction empirique pour la dispersion démontre une fois de plus ses attraits, le gain de performances étant toutefois plus marqué pour la fonctionnelle double hybride empirique, que pour la fonctionnelle double hybride sans paramètre. Cette constatation n’est toutefois pas étonnante, étant donné que PBE0-DH affichait des résultats légèrement meilleurs en ce qui concerne l’estimation des énergies de liaisons non-covalentes. L’ajout de la correction pour la dispersion rétablit donc le léger retard de B2PLYP, et élève B2PLYP-D et PBE0-DH-D à des niveaux similaires.

7.4.3 Analyse des résultats

Afin de connaître la capacité des fonctionnelles doubles hybrides PBE0-DH et B2PLYP, ainsi que leurs pendants respectifs corrigés pour la dispersion, à simuler la surface de potentielle de systèmes en interactions non-covalentes, les performances de ces dernières sont éprouvées à simuler les interactions de quatre dimères de gaz rares (FIG. 7.3). On dénombre ainsi le dimère de l’hélium (FIG. 7.3a), le dimère du néon (FIG. 7.3b), le dimère de l’argon (FIG. 7.3a) et le dimère du krypton (FIG. 7.3d). Un examen de la surface potentielle — influence de la distance interatomique — de ces quatre dimères est ainsi opéré grâce à la base quadruple- ζ *aug-cc-pVQZ*.

La surface potentielle du dimère de l’hélium est en premier lieu examinée (FIG. 7.3a). Si la fonctionnelle double hybride empirique B2PLYP est incapable de trouver un minimum sur la surface d’énergie potentielle, l’ajout d’une correction pour la dispersion permet lui de localiser un minimum. La double hybride sans paramètre PBE0-DH n’est pas confrontée à ce problème, et permet de localiser un minimum proche de la référence, que ce soit d’un point de vu spatial ou énergétique. On note que l’ajout d’une correction pour la dispersion n’améliore pas les performances de cette fonctionnelle. La double hybride PBE0-DH est ici la plus performante.

L’influence de la distance interatomique entre deux atomes de néon est également examinée (FIG. 7.3b). La surface d’énergie potentielle simulée par chacune des fonctionnelles laisse à présent entrevoir un minimum. Le meilleur positionnement spatial comme énergétique de ce minimum est une fois de plus estimé par la fonctionnelle PBE0-DH. L’ajout de la correction pour la dispersion introduit une légère sous-estimation de l’énergie d’interaction, mais marque beaucoup plus la présence du minimum. L’ajout de la correction pour la dispersion à la double hybride B2PLYP est quant à lui indispensable afin de se rapprocher des performances de PBE0-DH. Une erreur de 0,2 Å sur le positionnement par rapport à la référence est toutefois à noter.

L’impact de la distance entre deux atomes d’argon sur leur énergie d’interaction est cette fois-ci étudié (FIG. 7.3c). Pour des atomes présentant des nuages électroniques plus diffus tel

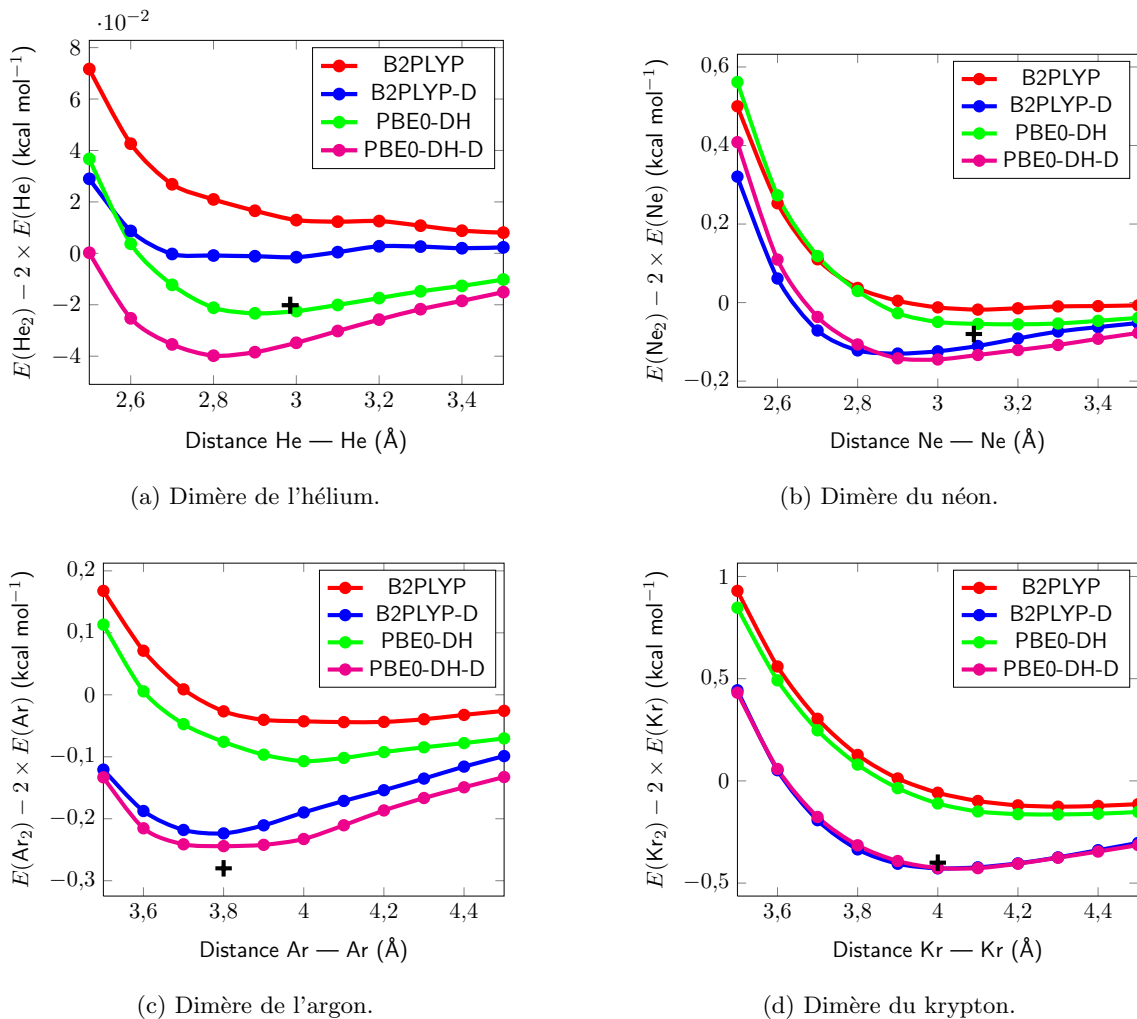


FIGURE 7.3 – Examen de la surface potentielle de quatres dimère de gaz rare : (7.3a) le dimère de l'hélium, (7.3b) du néon, (7.3c) de l'argon, et (7.3d) du krypton. Dans chacun des cas, la croix noire positionne la distance d'équilibre et l'énergie de référence.

que l'argon, tout l'intérêt de la correction pour la dispersion se fait alors ressentir. Si les doubles hybrides B2PLYP et PBE0-DH présentent des résultats éloignés de la référence, que ce soit d'un point de vu spatial ou énergétique, B2PLYP-D et PBE0-DH-D excellent en approchant de très près les valeurs de référence. PBE0-DH-D reste toutefois plus adéquate pour estimer les coordonnées du minimum de la surface d'énergie potentielle.

Pour le dimère du krypton (FIG. 7.3d), atome dont le nuage électronique est encore plus diffus que celui de l'argon, les mêmes conclusions sont à noter. Les écarts se creusent de plus en plus entre les fonctionnelles doubles hybrides corrigées par la dispersion et celles sans correction, donnant alors des résultats identiques et très bien simulés pour B2PLYP-D et PBE0-DH-D.

Au vu de tous ces résultats, il est indéniable de constater que plus le nuage électronique est diffus, et plus la nécessité de la correction pour la dispersion va se faire ressentir, mettant en évidence le manque de corrélation électronique pour B2PLYP et PBE0-DH au fur et à mesure que la distance d'interaction grandit.

Les performances des quatres fonctionnelles doubles hybrides sont également comparées sur

	G2-148		NCB-31		HB-10		DBH-24	
	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>
B2PLYP	2,6	5,9	0,5	1,9	0,3	1,3	2,1	5,0
B2PLYP-D	1,9	-11,2	0,5	1,1	0,6	1,6	2,3	5,6
PBE0-DH	5,0	-16,8	0,5	1,9	0,5	2,4	1,6	3,1
PBE0-DH-D	5,2	-25,0	0,7	1,8	0,8	2,5	1,8	3,2

TABLE 7.5 – Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (*max.*) calculées à partir des bases de données G2-148, NCB-31, HB-10 et DBH-24. Les erreurs sont exprimées en kcal mol⁻¹.

d'autres bases de données faisant intervenir le calcul d'énergie d'atomisation (G2-148) [43, 125, 126] ou le calcul d'énergie de barrières réactionnelles (DBH-24) [129, 130]. La méthode suivie pour réaliser les calculs est celle détaillée antérieurement au paragraphe 6.4.3.

L'ajout de la correction pour la dispersion a plutôt tendance à légèrement détériorer les performances de la fonctionnelle double hybride PBE0-DH, détérioration provenant sûrement d'une valeur trop faible du facteur d'amortissement (7.34) contenu dans la correction (7.33). Une trop grande quantité d'énergie de corrélation est ainsi prise en compte pour de faibles valeurs de distances interatomiques. L'augmentation de la valeur de ce facteur d'amortissement pourrait sans doute contribuer à contrebalancer cette détérioration, diminuant l'effet de la corrélation pour de faibles valeurs de distances interatomiques. On dénombre ainsi une augmentation de l'erreur absolue moyenne de 0,2 kcal mol⁻¹ sur les bases de données G2-148 et DBH-24. Aucune amélioration n'est également à noter sur les bases NCB-31 [127] et HB-10 [128].

L'ajout de la correction pour la dispersion sur la fonctionnelle double hybride B2PLYP améliore grandement les performances de la fonctionnelle sur la base de données d'énergies d'atomisation G2-148. Cet accroissement des performances, de l'ordre de 0,7 kcal mol⁻¹, est probablement dû à l'ajustement du facteur d'amortissement (7.34) lors de l'estimation de ce type de propriétés [182]. Cette amélioration des performances n'est toutefois pas reconduite lors de l'estimation des barrières réactionnelles. On remarque alors, comme pour PBE0-DH-D une diminution de 0,2 kcal mol⁻¹ par rapport à la fonctionnelle non corrigée pour la dispersion. Aucune amélioration n'est également à noter sur les bases NCB-31 et HB-10.

Si l'ajout d'une correction pour la dispersion aux fonctionnelles doubles hybrides à tendance à améliorer leurs performances lors de l'estimation d'énergie de liaisons non-covalentes, cette dernière a également tendance à dégrader la simulation des énergies de liaisons covalentes. Cette correction empirique pour la dispersion se doit donc d'être utilisée avec précaution.

Troisième partie

Applications

Chapitre 8

Vers le calcul des facteurs de réponse UV-visible

Sommaire

8.1	Facteurs de réponse UV-visible	103
8.1.1	Contexte et application au milieu industriel	103
8.1.2	Réponse du détecteur à barrettes de diodes	104
8.2	Des spectres aux facteurs de réponse simulés	106
8.2.1	Analogie entre théorie et expérience	106
8.2.2	Vers le calcul des facteurs de réponse	107
8.3	Application du modèle	107
8.3.1	Conditions opératoires	107
8.3.2	Application du modèle d'ajustement	108
8.3.3	Influence de la concentration sur le facteur d'échelle	110
8.3.4	Estimation du facteur de réponse UV-visible	111

La transformation d'un spectre « bâton » d'absorption en un spectre de bandes permet de faire le lien entre la théorie et l'expérience. La première approche mentionnée au paragraphe 5.2 proposait l'obtention d'un spectre UV-visible dont les largeurs de bandes étaient fixes et centrées sur les transitions électroniques calculées par TD-DFT. Peu satisfaisante, cette approche aboutissait à une topologie approchée du spectre UV-visible simulé. La convolution de bandes dont les largeurs à mi-hauteur étaient variables (§5.2) donnait par contre accès à une topologie spectrale similaire à celle de l'expérience. Plus qu'à une comparaison sur la forme du spectre UV-visible, ce chapitre s'intéresse à présent à l'utilisation de ces spectres simulés pour la quantification d'espèces chimiques par le biais des facteurs de réponse UV-visible.

8.1 Facteurs de réponse UV-visible

Les facteurs de réponse UV-visible sont des éléments clés utilisés en chimie analytique afin d'évaluer les proportions des différents constituants d'un mélange.

8.1.1 Contexte et application au milieu industriel

L'analyse de la pureté des principes actifs utilisés lors de la fabrication des médicaments est une activité routinière de l'industrie pharmaceutique. Lors de chaque étape de synthèse du

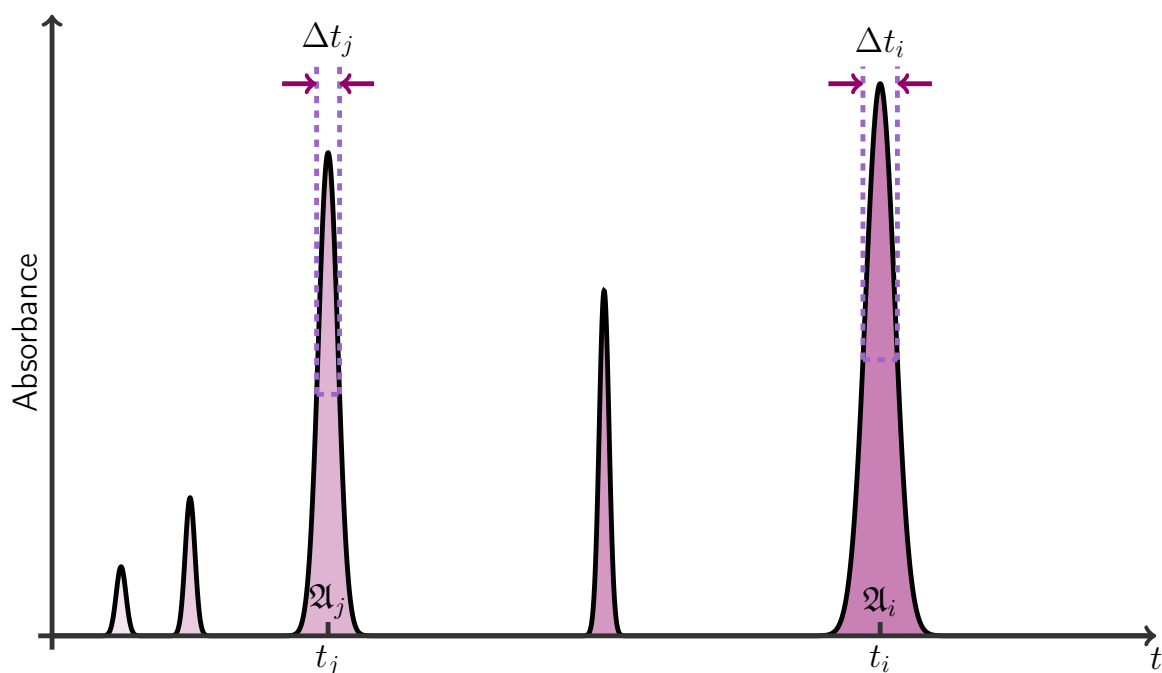


FIGURE 8.1 – Représentation d'un chromatogramme produit par un détecteur UV-visible à barrettes de diodes.

principe actif, les produits sont analysés dans le but de quantifier les impuretés éventuellement formées durant la synthèse, et pouvant nuire à la santé du patient. Chaque analyse est effectuée grâce à des méthodes de chromatographie, et plus particulièrement de Chromatographie Liquide Haute Performance couplée à un détecteur à barrettes de diodes (HPLC-UV).

Afin de quantifier ces impuretés, leurs structures sont au préalable déterminées. Lorsque cela est possible, ces impuretés sont ensuite isolées. Elles sont alors utilisées pour fabriquer des gammes étalons afin de calculer les facteurs de réponse UV-visible de l'impureté en question par rapport au produit principal de synthèse [184–188]. Malheureusement l'isolement des impuretés n'est pas toujours chose aisée, et la synthèse de ces indésirables espèces est souvent envisagée afin d'effectuer les dites gammes d'étalonnage. Ces synthèses prennent parfois beaucoup de temps, et demeurent un frein au développement du principe actif.

Dans le but d'estimer en un temps minimum ces facteurs de réponse UV-visible lorsque l'isolement d'impuretés est difficile voire impossible, la voie théorique est ici envisagée.

8.1.2 Réponse du détecteur à barrettes de diodes

Couplé à un appareillage de chromatographie, le détecteur à barrettes de diodes permet d'identifier la présence de composés chimiques en sortie de colonne. Le principal avantage de ce détecteur est sa capacité d'acquisition simultanée d'un domaine entier de longueurs d'ondes. Il fournit ainsi en plus du chromatogramme (FIG. 8.1), le spectre UV-visible de chaque composé. Le chromatogramme est un graphique représentant l'absorbance moyenne \bar{A}_i de l'analyte i en fonction du temps t d'élution [189, 190]. Lorsque les conditions expérimentales ont permis la séparation de chaque composé du mélange injecté en tête de colonne, le chromatogramme prend la forme d'une suite de pics gaussiens, chacun représentatif d'un analyte. Chaque analyte est donc caractérisé par son temps t_i de rétention, et sa quantité est proportionnelle à l'aire du pic

gaussien. Cette aire est liée à l'absorbance moyenne $\bar{\mathcal{A}}_i$ du composé i à la longueur d'onde λ par la relation [190] :

$$\bar{\mathcal{A}}_i(\lambda) = \frac{\mathfrak{A}_i(\lambda)}{\Delta t_i} \quad (8.1)$$

où Δt_i représente l'intervalle de temps pendant lequel le détecteur décèle la présence du composé i en sortie de colonne. La dilution du soluté i étant importante lors de la phase de séparation, la loi de Beer-Lambert s'applique dans la cellule de mesure du détecteur à barrettes de diodes. En réponse à cela, l'absorbance moyenne \mathcal{A}_i s'écrit :

$$\bar{\mathcal{A}}_i(\lambda) = \epsilon_i(\lambda) \times l \times \bar{c}_i \quad (8.2)$$

avec l la longueur de la cellule de mesure, et \bar{c}_i la concentration moyenne en composé i en sortie de colonne. Cette concentration moyenne est fonction du débit \mathcal{D} de l'éluant à l'intérieur de la colonne, et s'exprime telle que :

$$\bar{c}_i = \frac{m_i}{M_i \cdot \mathcal{D} \cdot \Delta t_i} \quad (8.3)$$

où m_i et M_i représentent respectivement la masse et la masse molaire du composé i . La combinaison des équations (8.1), (8.2) et (8.3) donne alors :

$$\mathfrak{A}_i(\lambda) = \frac{l \cdot \epsilon_i(\lambda)}{M_i \cdot \mathcal{D}} \times m_i \quad (8.4)$$

On définit alors la réponse \mathfrak{R}_i de ce détecteur, liée au composé i [189]. Elle s'exprime telle que :

$$\mathfrak{R}_i(\lambda) = \frac{\mathfrak{A}_i(\lambda)}{m_i} \quad (8.5)$$

Suite à cela, on définit également le facteur de réponse $f_{i/j}$ d'un composé i par rapport à un composé j tel que :

$$f_{i/j}(\lambda) = \frac{\mathfrak{R}_i(\lambda)}{\mathfrak{R}_j(\lambda)} \quad (8.6)$$

Suite à l'équation (8.4), ce facteur de réponse (8.6) s'exprime en fonction des coefficients d'absorption molaire des composés i et j tel que :

$$f_{i/j}(\lambda) = \frac{M_j}{M_i} \times \frac{\epsilon_i(\lambda)}{\epsilon_j(\lambda)} \quad (8.7)$$

mais s'exprime également en fonction de l'aire des composés i et j sur le chromatogramme :

$$f_{i/j}(\lambda) = \frac{m_j}{m_i} \times \frac{\mathfrak{A}_i(\lambda)}{\mathfrak{A}_j(\lambda)} \quad (8.8)$$

En connaissance du facteur de réponse (8.7), la proportion massique de composé i par rapport au composé j se calcule telle que :

$$\frac{m_i}{m_j} = \frac{1}{f_{i/j}(\lambda)} \times \frac{\mathfrak{A}_i(\lambda)}{\mathfrak{A}_j(\lambda)} \quad (8.9)$$

En pratique, le facteur de réponse $f_{i/j}$ étant connu, la relation (8.9) s'utilise de façon routinière afin de déterminer la quantité d'impureté formée au cours de l'étape de synthèse.

8.2 Des spectres aux facteurs de réponse simulés

Le chimiste expérimentateur n'est pas toujours en possession de quantités conséquentes de composés à partir desquels il cherche à estimer les facteurs de réponse UV-visible. L'estimation de ces derniers devient alors difficile à obtenir dans l'immédiat. L'utilisation de la théorie peut remédier à cet inconvénient.

8.2.1 Analogie entre théorie et expérience

Le facteur de réponse (8.7) étant expérimentalement déterminé grâce aux coefficients d'absorption molaire des composés i et j , l'estimation d'une telle quantité $f_{i/j}$ par la théorie, passe par l'obtention des coefficients ϵ_i et ϵ_j fonction de la longueur d'onde λ . Dans les conditions d'application de la loi de Beer-Lambert, conditions dans lesquelles les expérimentateurs se placent généralement pour acquérir un spectre UV-visible, l'absorbance \mathcal{A} est directement proportionnelle au coefficient d'absorption molaire ϵ telle que :

$$\mathcal{A}(\lambda) = \epsilon(\lambda) \times l \times c \quad (8.10)$$

où l représente la longueur de la cellule de mesure, et c la concentration en soluté. Suivant cette expression (8.10), seuls l'absorbance et le coefficient d'absorption molaire dépendent de la longueur d'onde λ .

D'un point de vue théorique, l'un des moyens d'obtenir l'expression de l'absorbance est de s'appuyer sur le modèle développé au paragraphe 5.2. Pour rappel, ce modèle est capable de transformer un « spectre bâton » donné par le calcul de N transitions électroniques verticales, en un spectre de bandes d'absorption pareil à celui obtenu expérimentalement. Chaque bande, notée $\hat{\sigma}_{0 \rightarrow k}$ est alors simulée par une fonction gaussienne centrée sur une transition électronique verticale, et chaque largeur de bande $\eta_{0 \rightarrow k}^{\text{aju}}$ est obtenue par un ajustement avec le spectre expérimental (§5.2). Suivant ce modèle, un spectre d'absorption $\hat{\sigma}_{\text{abs}}^{\text{aju}}$ s'écrit :

$$\hat{\sigma}_{\text{abs}}^{\text{aju}}(\lambda) = \mathcal{S}_c \sum_{k=1}^N \hat{\sigma}_{0 \rightarrow k}(\lambda; \eta_{0 \rightarrow k}^{\text{aju}}) \quad (8.11)$$

où \mathcal{S}_c représente un facteur d'échelle indépendant de la longueur d'onde, et propre à la procédure d'ajustement développée au paragraphe 5.2.

La comparaison entre l'expérience (8.10) et la simulation (8.11) amène à deux relations bien distinctes donnant l'une et l'autre l'expression de l'absorption. Suite à cette réflexion, l'identification des termes indépendant de la longueur d'onde donne :

$$l \times c = \mathcal{S}_c \quad (8.12)$$

tandis que cette même identification portée aux termes dépendant de la longueur d'onde donne :

$$\epsilon(\lambda) = \sum_{k=1}^N \hat{\sigma}_{0 \rightarrow k}(\lambda; \eta_{0 \rightarrow k}^{\text{aju}}) \quad (8.13)$$

Le facteur d'échelle \mathcal{S}_c est donc directement proportionnel (8.12) à la concentration c en soluté. Il est également dépendant du spectromètre utilisé pour effectuer la mesure. Le coefficient d'absorption molaire ϵ est quant à lui (8.13) égal à la somme de bandes dont la largeur est ajustée à l'expérience. Suite à la relation 8.13, le coefficient d'absorption molaire peut être simulé.

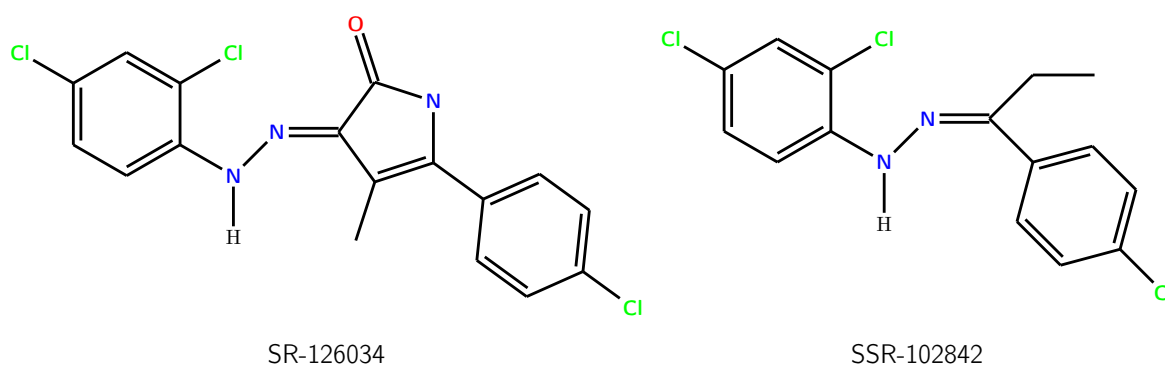


FIGURE 8.2 – Représentation des composés SR-126034 et SSR-102842.

8.2.2 Vers le calcul des facteurs de réponse

La connaissance d'une expression analytique traduisant le comportement du coefficient d'absorption molaire (8.13) permet d'estimer le facteur de réponse modèle $f_{i/j}^m$ en fonction de la longueur d'onde λ . Soit N_i un nombre suffisant de transitions électroniques verticales calculées à partir du système chimique i , et $\{^i\hat{\sigma}_{0 \rightarrow k}\}_{k \in [1, N_i]}$ les N_i bandes d'absorption associées. On suppose alors que ce nombre N_i de transitions électroniques est suffisant pour couvrir le domaine spectral candidaté. Soient N_j et $\{^j\hat{\sigma}_{0 \rightarrow k}\}_{k \in [1, N_j]}$ les pendants respectifs pour le composé j . Suite à la relation 8.7, le facteur de réponse modèle s'écrit :

$$f_{i/j}^m(\lambda) = \frac{M_j}{M_i} \times \frac{\sum_{k=1}^{N_i} {}^i\hat{\sigma}_{0 \rightarrow k}(\lambda; {}^i\eta_{0 \rightarrow k}^{\text{aju}})}{\sum_{k=1}^{N_j} {}^j\hat{\sigma}_{0 \rightarrow k}(\lambda; {}^j\eta_{0 \rightarrow k}^{\text{aju}})} \quad (8.14)$$

Le détecteur à barrettes de diodes étant capable d'acquérir le spectre UV-visible de chacun des analytes en sortie de colonne, l'estimation des facteurs de réponse modèle peut ainsi être déterminée.

8.3 Application du modèle

L'expression du facteur de réponse modèle étant posé, ce dernier est éprouvé sur un exemple concret provenant de l'industrie pharmaceutique. Il s'agit de deux produits formés lors de la synthèse industrielle du Rimonabant¹, un médicament anorexigène anti-obésité agissant comme antagoniste sur les récepteurs CB1 des cannabinoïdes [191].

8.3.1 Conditions opératoires

Dans le but d'éprouver le modèle de simulation des facteurs de réponse UV-visible, les spectres d'absorption de deux composés issus de la synthèse du Rimonabant [191] sont acquis expérimentalement. Ces deux composés (FIG. 8.2) baptisés par l'industrie pharmaceutique

1. 5-(4-chlorophényl)-1-(2,4-dichlorophényl)-4-méthyl-N-(pipéridin-1-yl)-1H-pyrazole-3-carboxamide.

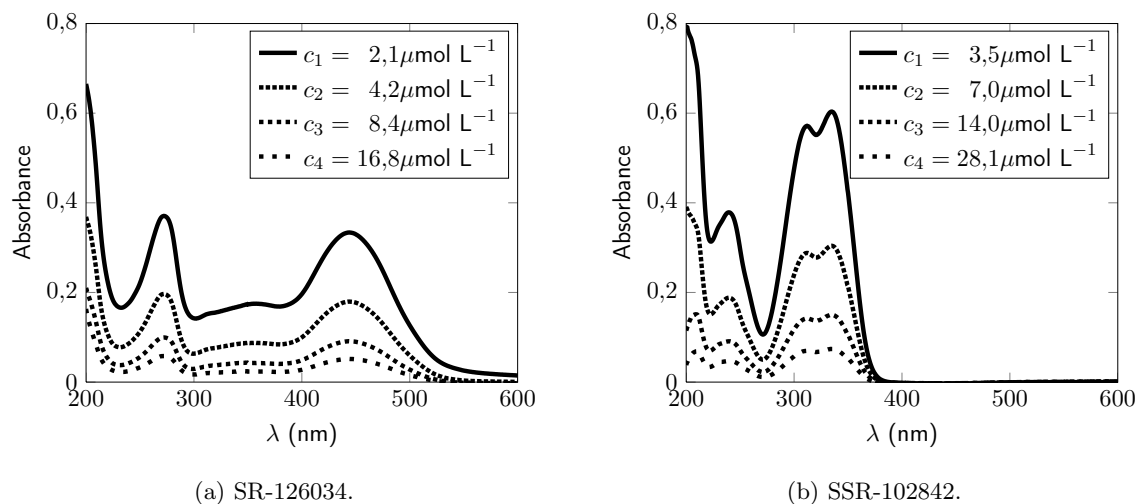


FIGURE 8.3 – Influence de la concentration en soluté sur les spectres d'absorption expérimentaux des composés SR-126034 (8.3a) et SSR-102842 (8.3b). Le solvant utilisé lors de l'expérience est l'éthanol.

SR-126034² et SSR-102842³ ont été fournis par les services de chimie analytique de Sanofi. Les spectres d'absorption de ces deux molécules ont alors été acquis sur le site de Chimie ParisTech à l'aide d'un spectromètre UV-visible Cary 5000. Les analyses sont réalisées dans une cuve en quartz à température ambiante, en utilisant comme solvant de l'éthanol déterminé comme pur à 96 % par le fournisseur. Pour chaque molécule, quatre spectres UV-visibles sont acquis à des concentrations différentes sur un domaine en longueur d'onde s'étendant de 200 à 600 nm.

Le spectre expérimental du composé SR-126034 (FIG. 8.3a) comporte une première bande d'absorption centrée sur 444 nm. Le profil de cette bande est de type gaussien et peut tout à fait être décrit par une transition électronique verticale. La seconde bande positionnée au voisinage de 350 nm est d'intensité deux fois inférieure à la première, et possède un profil beaucoup plus élargi que la première. La troisième bande centrée sur 274 nm possède également un profil gaussien. Son intensité est voisine de la première. L'effet de la concentration sur l'absorbance est assez marqué (FIG. 8.3a), et montre bien sa propre dépendance envers la concentration.

Le spectre expérimental du composé SSR-102842 (FIG. 8.3b) présente une première bande d'absorption dont la structure est complexe. Le calcul seul des transitions électroniques verticales ne sera probablement pas à même à reproduire précisément cette structure de bande. Cette bande possède en effet deux maxima centrés sur 335 et 312 nm, dont l'intensité du premier est légèrement plus importante que celle du second. Une bonne description de la bande nécessiterait probablement la prise en compte des transitions vibrationnelles. La seconde bande d'absorption est centrée sur 240 nm. Elle possède également un léger épaulement à plus haute énergie. Comme pour le premier composé, l'effet de la concentration sur l'absorbance est assez marqué (FIG. 8.3b), et laisse entendre une dépendance de cette dernière en la concentration.

8.3.2 Application du modèle d'ajustement

Des calculs basés sur des méthodes DFT, et TD-DFT sont également menés sur des composés issus de la synthèse du Rimonabant (FIG. 8.2) à l'aide de la suite Gaussian'09 [103]. Ces calculs

2. (E)-5-(4-chlorophenyl)-3-(2-(2,4-dichlorophenyl)hydrazono)-4-methyl-1H-pyrrol-2(3H)-one.

3. (E)-1-(1-(4-chlorophenyl)propylidene)-2-(2,4-dichlorophenyl)hydrazine.

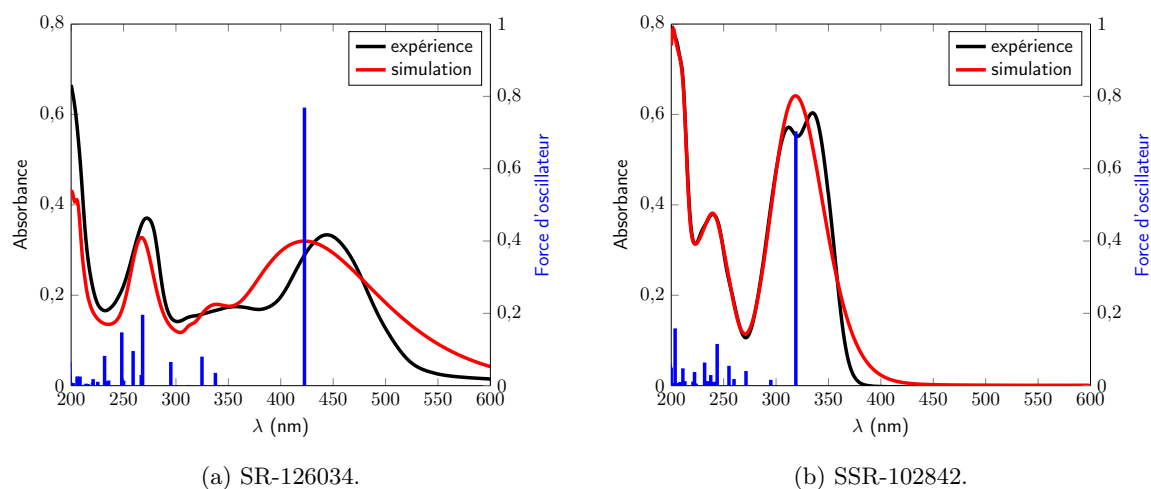


FIGURE 8.4 – Spectre d’absorption expérimental (ligne noire) et spectre convolué (ligne rouge) par une somme de fonctions gaussiennes centrées sur les transitions électroniques (ligne), et dont les largeurs à mi-hauteur ont été ajustées à l’expérience par l’intermédiaire de la procédure détaillée au paragraphe 5.2.

consistent d’une part à optimiser la géométrie de chacune des molécules, et de s’assurer que les optima trouvés sont des minima en vérifiant que les fréquences associées à cette géométrie sont toutes positives. Ce type de calcul est effectué grâce à la fonctionnelle hybride globale PBE0 [49], avec la base double- ζ 6-31+G(d, p). Le modèle de solvation implicite PCM-(éthanol) [74,85] est également utilisé afin de reproduire les conditions expérimentales. La géométrie étant optimisée, un calcul d’absorption suivant l’approximation verticale est mené dans les mêmes conditions que précédemment : PCM-(éthanol)-TD-PBE0/6-31+G(d, p). Afin de recouvrir la zone d’absorption des deux composés, les cinquante premières transitions verticales sont calculées.

Concernant le composé SR-126034, une première transition électronique entre l’orbitale Haute Occupée (HO) et la Basse Vacante (BV) est estimée à 423 nm. Il s’agit d’une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dont la force d’oscillateur est estimée à 0,77. L’erreur entre théorie et expérience sur la position de cette première bande est alors estimée à 0,1 eV, erreur en accord avec les performances de l’hybride globale PBE0 [110]. La seconde transition électronique intense est estimée à 325 nm et sa force d’oscillateur à 0,08. Il s’agit également d’une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ faisant intervenir les orbitales HO – 1 et BV. La troisième bande d’absorption expérimentale est majoritairement simulée par une nouvelle transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dont la position est estimée à 268 nm et la force d’oscillateur à 0,20. Elle fait principalement intervenir les orbitales HO – 4 et BV.

Suite à ce calcul, le spectre « bâton » obtenu grâce à la TD-DFT est transformé en un spectre de bande par l’intermédiaire de la procédure d’ajustement des largeurs de bandes détaillée au paragraphe 5.2. Le spectre simulé (FIG. 8.4a) est alors directement mis en relation avec le spectre expérimental montrant dès lors la ressemblance entre les deux. L’erreur introduite par le calcul au niveau du positionnement de la première transition électronique se fait ressentir par un élargissement plus important de la première en comparaison avec l’expérience. Cet élargissement se justifie car la procédure d’ajustement tend à minimiser la distance entre le spectre théorique et le spectre expérimental. Globalement, la forme du spectre est bien reproduite.

Les calculs menés sur le composé SSR-102842 estiment la première transition électronique à 319 nm, transition de force d’oscillateur 0,70, de nature $\pi \rightarrow \pi^*$ et impliquant les orbitales HO et BV. La TD-DFT donne lieu à une unique transition électronique afin de décrire une bande de

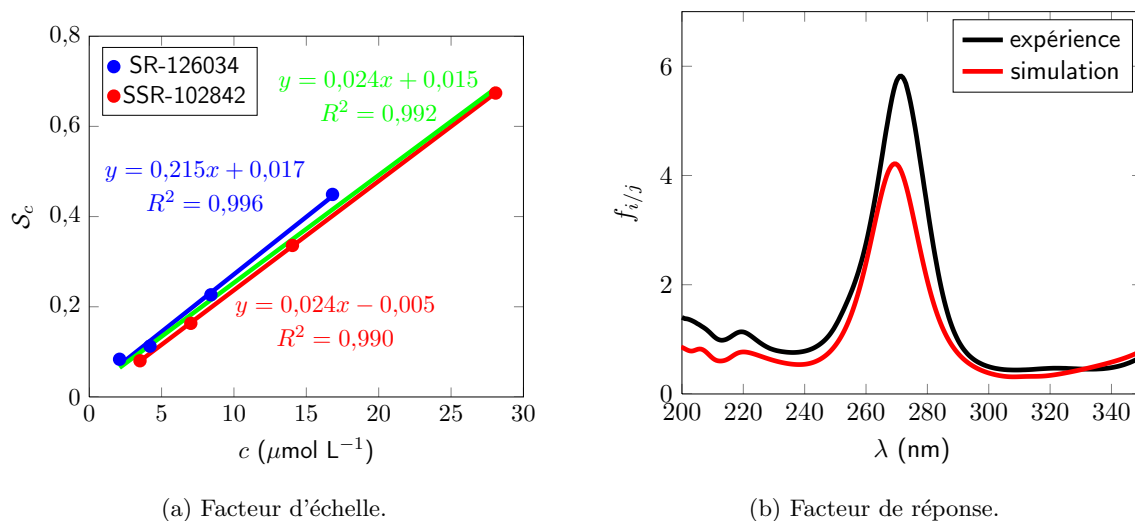


FIGURE 8.5 – (8.5a) Évolution du facteur d'échelle \mathcal{S}_c en fonction de la concentration en soluté c . (8.5b) Tracés du facteur de réponse UV-visible expérimental et simulé en fonction de la longueur d'onde, le composé i étant choisi comme étant le SSR-102842 et le composé j comme étant le SR-126034.

structure complexe, preuve de la nécessité de prendre en compte les transitions vibrationnelles lorsque l'on souhaite améliorer la qualité de la simulation. La principale contribution à la seconde bande d'absorption vient de la transition entre l'orbitale HO - 1 et BV. Sa position est estimée à 244 nm par la fonctionnelle PBE0, sa force d'oscillateur est 0,12 et sa nature est de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

Comme pour le SR-126034, la procédure d'ajustement des largeurs de bandes (§5.2) est appliquée au composé SSR-102842 afin d'obtenir un spectre de bandes pareil au spectre expérimental. Le spectre simulé résultant est en très bon accord avec le spectre expérimental, seulement la description de la première bande demeure erronée. En effet une seule fonction gaussienne n'est pas capable de décrire avec précision la structure complexe de la bande expérimentale, mais demeure tout de même une bonne approximation.

8.3.3 Influence de la concentration sur le facteur d'échelle

La procédure d'ajustement (§5.2) du spectre de bandes simulé au spectre d'absorption issu de l'expérience (FIG. 8.3) est appliquée pour chacune des quatre concentrations des deux molécules afin de vérifier la relation de linéarité (8.12) du facteur d'échelle \mathcal{S}_c en fonction de la variable concentration c .

En ce qui concerne le composé SR-126034, la relation de linéarité (8.12) entre le facteur d'échelle et la concentration est respectée (FIG. 8.5a). La procédure de régression linéaire donne à ce point un coefficient de détermination $R^2 = 0,996$, validant ainsi la relation envisagée entre \mathcal{S}_c et c .

La même investigation (FIG. 8.5a) est portée sur le composé SSR-102842, affichant dès lors un coefficient de détermination $R^2 = 0,992$. Une fois de plus, l'accord est plutôt bon.

Le facteur d'échelle étant censé être indépendant de la nature de la molécule, la procédure de régression linéaire est appliquée aux huit jeux de coordonnées. Le coefficient de détermination obtenu s'est une fois de plus révélé voisin de l'unité ($R^2 = 0,992$), apportant un argument supplémentaire en faveur de la linéarité existante entre le facteur d'échelle et la concentration.

8.3.4 Estimation du facteur de réponse UV-visible

L'hypothèse mettant en scène une relation de linéarité (8.12) entre le facteur d'échelle et la concentration étant vérifiée, le facteur de réponse UV-visible modèle est à présent calculé en suivant la relation 8.14, et est comparé au facteur de réponse expérimental obtenu à partir de l'équation 8.7. Les résultats en fonction de la longueur d'onde λ sont exposés en figure 8.5b. L'allure des deux facteurs de réponse est tout à fait semblable, présentant un maximum commun au voisinage de 270 nm. L'intensité de ce maximum est toutefois estimée avec une erreur inférieure à 30 %, erreur causée par la différence entre le spectre expérimental et le spectre simulé sur le composé SR-126034.

Chapitre 9

Modélisation *ab initio* de spectres UV-visibles

Sommaire

9.1	Choix du système chimique	113
9.1.1	Les dérivés de la 9,10-anthraquinone	114
9.1.2	Mécanisme de transfert de protons	115
9.2	Couplage vibronique et banc d’essai	116
9.2.1	Méthode	116
9.2.2	Influence de la taille de la base	117
9.2.3	Influence du type de fonctionnelle de la densité	118
9.2.4	Analyse des modes de vibrations	121
9.3	Applications	122
9.3.1	La famille des hydroxy-9,10-anthraquinones	122
9.3.2	La famille des amino-9,10-anthraquinones	124
9.4	Du massif vibronique à la couleur	126
9.4.1	Observateur et couleur	126
9.4.2	Simulation de la couleur	127
9.4.3	Application à la simulation de couleurs	129

Le modèle d’ajustement de largeurs de bandes au spectre UV-visible expérimental [100] détaillé au chapitre 5, et mis à l’épreuve lors de l’estimation des coefficients de réponse (§8) présente ses limites lorsque les transitions électroniques verticales données par la TD-DFT ne sont pas capables de décrire la forme — parfois complexe — d’une bande d’absorption expérimentale. Dans le but d’affiner le modèle, et donc d’obtenir une structure de bande en complet accord avec l’expérience, l’étude du couplage vibronique (§3) est nécessaire. Dans ce chapitre le couplage entre le système électronique suivant l’approximation de Born-Oppenheimer [16], et le système vibrationnel dans cette même approximation est ici éprouvé, mettant en relief une méthode fiable pour décrire la structure des bandes d’absorption UV-visible.

9.1 Choix du système chimique

Dans le but de développer une méthode fiable et capable de décrire avec précision la structure de bandes d’absorption UV-visible, le couplage vibronique (§3) se doit d’être étudié sur un système chimique modèle dont le spectre d’absorption est visiblement marqué par la présence de

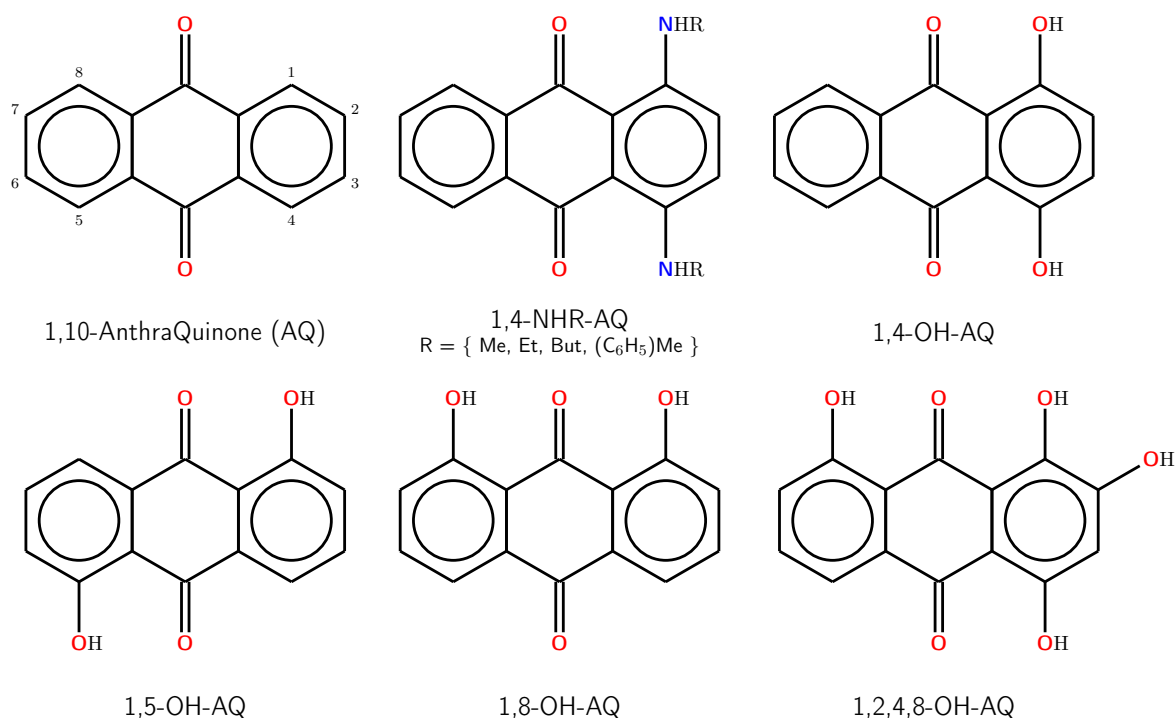


FIGURE 9.1 – Représentation de la 9,10-anthraquinone (AQ), et de différents dérivés substitués par des groupements aminos ou hydroxys.

transitions vibrationnelles. Les dérivés de la 9,10-anthraquinone portent de telles caractéristiques et seront par conséquent étudiés [192, 193].

9.1.1 Les dérivés de la 9,10-anthraquinone

Connue sous le nom anthraquinone, nom que l'on retrouve souvent sous l'acronyme AQ, la 9,10-anthraquinone de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ est un composé tricyclique aromatique porteur de deux groupements carbonyles en position 9 et 10 (FIG. 9.1). Ce squelette à la base de nombreux colorants industriels, possède huit positions substituables par des groupements auxochromes comme les hydroxys ou les aminos, groupements capables de conférer aux composés résultants des propriétés d'absorption exceptionnelles dans le domaine du visible [194–199]. En effet, le plus simple des dérivés de l'anthraquinone possède une bande d'absorption intense et structurée typiquement située entre 400 et 700 nm [194]. L'origine de la structure complexe de cette bande d'absorption est diverse, et plusieurs études ont montré qu'elle pouvait provenir des phénomènes d'agrégation de composés [200], d'équilibres tautomériques [201, 202] ou bien d'effets vibrationnels [203], effets probablement les plus marquants dans le cas du squelette anthraquinone.

Forts de leurs qualités spectrales, plusieurs dérivés de l'anthraquinone (FIG. 9.1) à la fois substitués par des groupements aminos de différentes natures, ou des groupements hydroxys sont ici pris pour référence afin d'éprouver quelle sera la méthode — type de fonctionnelle, taille de la base de fonctions gaussiennes, solvant — la plus appropriée pour décrire la structure de la bande UV-visible dans le cadre du couplage vibronique dans l'approximation de Franck-Condon (§3). Tous ces composés sont substitués par des groupements donneurs de liaisons hydrogènes qui, lorsqu'ils sont substitués en position 1, 4, 5 ou 8 sont susceptibles d'interagir avec les deux fonctions carbonyles situées en position 9 et 10 du squelette (FIG. 9.1). En réponse à cela, le

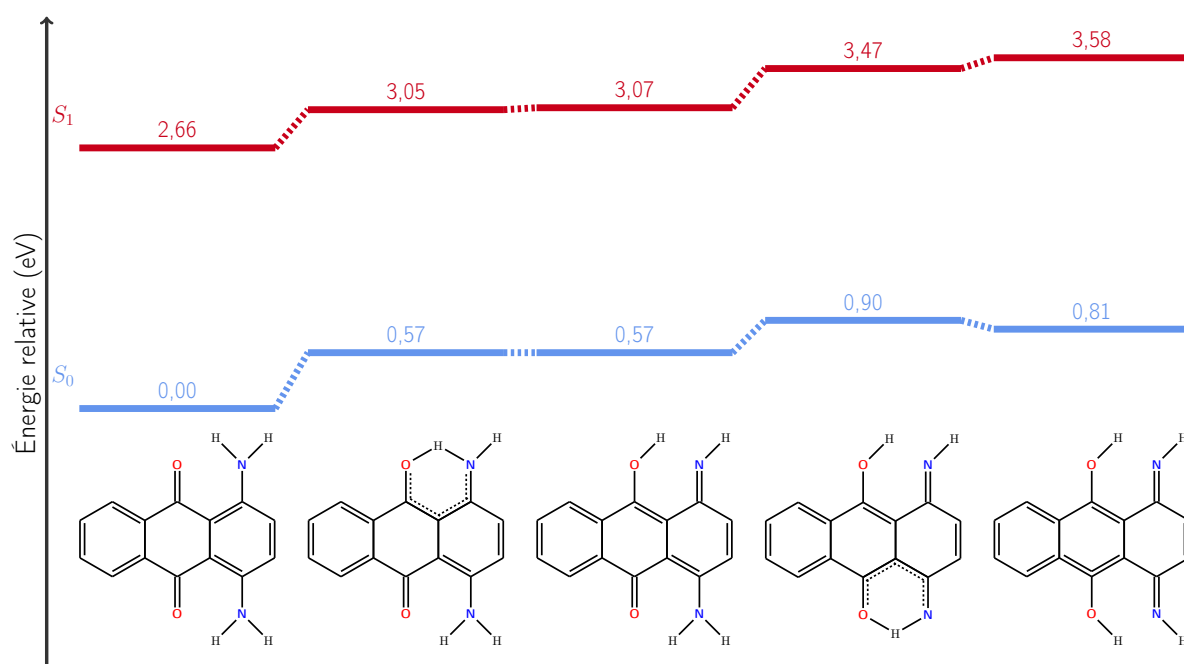


FIGURE 9.2 – Représentation des énergies relatives totales des différents tautomères impliqués des les deux transferts de protons à l'état fondamental S_0 et l'état excité S_1 . À l'état fondamental, les énergies sont calculées suivant l'approche PCM-(cyclohexane)- ω B97X-D/6-31++(d, p). À l'état excité, les énergies sont calculées dans l'approximation verticale suivant la méthode PCM-(cyclohexane)-TD- ω B97X-D/6-31++(d, p).

mécanisme de transfert de proton entre les fonctions carbonyles et les groupements auxochromes frontaliers sera d'abord étudié afin de déterminer quelle espèce se révèle la plus stable en solution, espèce prépondérante à l'origine de l'absorption UV-visible.

9.1.2 Mécanisme de transfert de protons

Le mécanisme de transfert de protons entre les groupements donneurs de liaisons hydrogène et les fonctions carbonyle est ici étudié dans le cas de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone. Ce mécanisme est étudié grâce à la fonctionnelle hybride à séparation de portée ω B97X-D [204], additionnée d'une correction empirique pour la dispersion. Cette fonctionnelle est particulièrement adaptée pour la description des liaisons hydrogène et autres interactions faibles [205–207]. Elle se révèle donc en parfaite adéquation avec le système à étudier. Elle est utilisée en conjonction avec la base double- ζ 6-31++(d, p), base à la fois composée de fonctions diffuses sur les atomes d'hydrogène, et sur les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Ces fonctions diffuses sont capables de décrire les liaisons hydrogène. Un modèle de solvation implicite type PCM (§4) dont la constante diélectrique est égale à celle du cyclohexane est également utilisé afin de prendre en compte les effets de solvants présents lors de l'acquisition des spectres UV-visibles expérimentaux.

À première vue, ce composé est susceptible d'être impliqué dans deux transferts de protons successifs mettant en relief trois minima énergétiques sur la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental S_0 , et deux états de transitions (FIG. 9.2) associés. Le premier transfert de proton passe par un état de transition dont l'énergie relative est plus élevée de 0,57 eV par rapport au composé de départ. Cette différence en énergie se révèle très élevée (13,6 kcal mol⁻¹)

et correspond à plus de vingt fois l'énergie d'agitation thermique. Le produit de ce premier transfert de proton est énergétiquement proche de l'état transition, se révélant lui-même moins stable de $0,05 \text{ kcal mol}^{-1}$. De telles observations rendent dubitative l'existence d'un tel transfert de proton aboutissant à un produit qui par essence redonnera directement le réactif de départ.

L'étude du second transfert de proton laisse apparaître un écart énergétique de $0,33 \text{ eV}$ entre le nouvel état de transition et le réactif dont il est issu, affichant dès lors une barrière énergétique évaluée à $0,90 \text{ eV}$ par rapport à la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone. Ce second transfert de proton aboutit à un produit moins stable de $0,81 \text{ eV}$ par rapport au composé de référence. De tels écarts énergétiques sont bien trop importants pour pouvoir envisager un tel transfert de proton. À l'état fondamental, la forme de référence est de loin la plus stable, et donc la plus présente en solution.

Le processus de transfert de protons à l'état excité S_1 (FIG. 9.2) est également envisagé mettant ainsi en scène l'absorption d'un photon de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone, le transfert de proton à l'état excité S_1 , suivi d'une relaxation du produit vers l'état fondamental S_0 , et d'une absorption de ce même produit. L'optimisation de géométrie à l'état excité S_1 du réactif de référence et du produit associé converge systématiquement vers la géométrie de référence à l'état excité, laissant dès lors penser que la surface d'énergie potentielle de l'état S_1 ne possède pas de minimum correspondant à la géométrie du produit. Les mêmes observations sont faites lorsque le second transfert de proton est envisagé à l'état excité S_1 .

De tels transferts de protons étant peu probables, la forme de référence 1,4-diamino-9,10-anthraquinone sera la seule prise en compte dans l'étude du processus d'absorption.

9.2 Couplage vibronique et banc d'essai

La molécule de référence sur laquelle sera étudiée l'influence de la taille de la base de fonctions gaussiennes, et du type de fonctionnelles étant choisi comme étant la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone, les calculs relatifs au couplage vibronique sont à présent menés dans l'approximation de Franck-Condon.

9.2.1 Méthode

Suite aux considérations théoriques détaillées au chapitre 3, le couplage vibronique ou couplage entre le système électronique suivant l'approximation de Born-Oppenheimer [16], et le système vibrationnel dans cette même approximation est ici étudié. D'un point de vue purement méthodologique, ce type de calcul s'organise en plusieurs étapes.

La première s'effectue avec la suite logicielle Gaussian'09 [103]. Elle consiste à optimiser la géométrie de l'état fondamental S_0 de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone grâce à la DFT avec la méthode candidatee — fonctionnelle, base, solvant —. Une fois cette géométrie optimisée, un calcul de fréquences est mené. Il permet d'une part de s'assurer que la géométrie optimisée est bien celle d'un minimum de la surface d'énergie potentielle — toutes les valeurs propres du hessien sont positives —, et d'autre part d'obtenir les différents modes normaux de vibrations de la molécule. Un point d'énergie par TD-DFT et visant à estimer la valeur du dipôle de transition entre l'état fondamental S_0 et le premier état excité S_1 , est ensuite mené. On note que dans l'approximation de Franck-Condon [70], seule la valeur de ce dipôle de transition à la géométrie considérée est nécessaire. L'approximation de Hertzberg-Teller [208] non détaillée dans cette étude, nécessite les dérivées premières de ce dipôle de transition.

La seconde étape consiste à optimiser la géométrie du premier état excité S_1 grâce à la TD-DFT avec la même méthode — fonctionnelle, base, solvant — que celle utilisée précédemment. La géométrie du premier état excité étant optimisée, un calcul de fréquences est alors mené.

Il permet à nouveau de vérifier que la géométrie optimisée est bien celle d'un minimum de la surface d'énergie potentielle du premier état excité, et d'obtenir les différents modes normaux de vibration de la molécule à l'état excité. On note que le calcul des modes normaux de la molécule à l'état excité s'effectue de manière numérique car les expressions analytiques des dérivées secondes ne sont pas implémentées dans la suite logicielle Gaussian'09. Ce calcul s'effectue donc numériquement par déplacement fini de chaque atome, impliquant le calcul de $6N + 1$ ¹ points d'énergie. Les temps de calculs sont grandement affectés par ce type d'approche.

La troisième et dernière étape s'effectue grâce au logiciel FCClasses [70, 208–210]. À partir des modes normaux de l'état fondamental et de ceux du premier état excité, les fonctions d'ondes vibrationnelles des états S_0 et S_1 sont construites, et utilisées pour calculer les facteurs de Franck-Condon [70] fonction de la température — ici fixée à 298,15 K —. La bande d'absorption théorique est par la suite obtenue par convolution de fonctions gaussiennes centrées sur les transitions vibrationnelles. Le nombre d'intégrales de recouvrement entre fonctions d'ondes vibrationnelles au travers le dipôle de transition électronique étant très important, le logiciel partitionne son espace de travail en classes. Chaque classe \mathcal{C}_n représente des combinaisons entre n fonctions d'ondes vibrationnelles. Pour des molécules rigides comme la 1,4-diamino-9,10-antraquinone, un nombre maximum de 1×10^6 intégrales est suffisant pour obtenir la convergence de la structure de bande. On note cependant que de nombreuses intégrales sont nulles.

Suivant ces trois étapes, les bandes d'absorption théoriques issues du couplage vibronique sont ainsi obtenues.

9.2.2 Influence de la taille de la base

Le calcul des dérivées secondes du premier état excité étant très coûteux en terme de ressources informatiques comme de temps accordé à cette tâche, un premier paramètre important à optimiser lors de ce type d'approche est la taille de base de fonctions gaussiennes. Plus cette taille est importante et plus le calcul tend vers la précision limite donnée par une base infinie. On dit que l'on atteint la convergence grâce à une base de taille finie lorsque celle-ci donne les mêmes résultats qu'une base de taille infinie à un seuil de tolérance près.

Les calculs sont menés suivant la méthode décrite au paragraphe 9.2.1 sur des bases de Pople double- et triple- ζ (FIG. 9.3), et les résultats sont comparés avec la base la plus large utilisée dans cette investigation 6-311++(3df, 3pd). La fonctionnelle utilisée pour cette étude est l'hybride globale PBE0, fonctionnelle affichant de bonnes performances lors de l'estimation du positionnement des transitions électroniques.

Comparés à ceux calculés avec la base de référence 6-311++(3df, 3pd), les résultats obtenus grâce à la base minimale STO-3G sont clairement mauvais (FIG. 9.3a). L'intensité de la bande d'absorption, ainsi que sa structure ne sont absolument pas reproduites. Les bases double- ζ (FIG. 9.3a) apportent par contre quelques conséquentes améliorations, laissant apparaître une structure de massif modelée par deux bandes bien distinctes, et dont les intensités diffèrent. Plus la taille de la base double- ζ augmente par ajout d'orbitales de polarisation ou d'orbitales diffuses, et plus la structure de bande converge vers celle obtenue à partir de la base de référence. Il n'importe la base, la position des deux maxima sur l'échelle des longueurs d'ondes reste respectée. Seulement, lorsque le massif de référence présente une première bande centrée sur 558 nm, bande d'intensité plus importante que celle de la seconde centrée sur 528 nm, les autres massifs ne respectent pas toujours cet ordre. En exemple la base 6-31G est à l'origine d'une première bande dont l'intensité

1. La variable N représente le nombre d'atomes du système chimique à étudier.

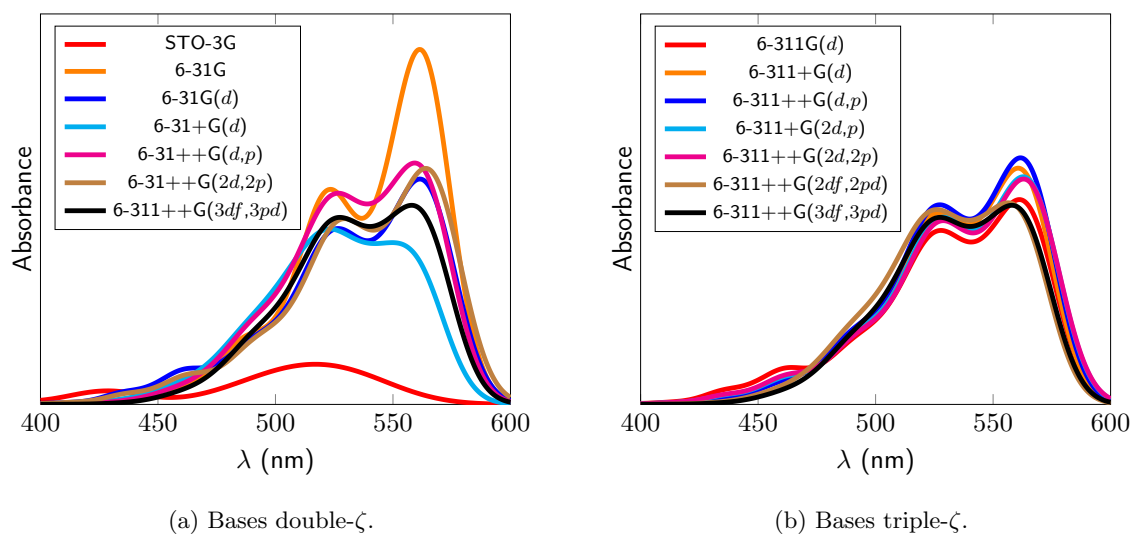
(a) Bases double- ζ .(b) Bases triple- ζ .

FIGURE 9.3 – Structures de bandes d’absorption en fonction de la longueur d’onde λ , de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone obtenues suite à la prise en compte du couple vibronique. Les calculs sont menés suivant la méthode PCM-(cyclohexane)-PBE0 sur des bases de Pople de différentes tailles. La structure de bande de référence est calculée grâce à la large base triple- ζ 6-311++(3df, 3pd). Une largeur à mi-hauteur égale à 0,05 eV est utilisée lors de la convolution de fonctions gaussiennes.

est accrue par rapport à la seconde, tandis que la base 6-31+G(d) présente le schéma inverse. On se retrouve face à un phénomène d’oscillation de l’intensité de la première bande au fur et à mesure que la taille de base augmente. Les intensités relatives entre les deux bandes, par rapport à celles du massif de référence commencent à être respectées à partir de la base 6-31++G(d, p).

Les bases triple- ζ (FIG. 9.3b) donnent également un positionnement correct des maxima des deux bandes, et des intensités relatives en accord avec celles obtenues avec la base de référence. Plus la taille de la base augmente et plus la structure de bande converge vers celle de référence.

D’après de telles observations, un bon compromis reste le choix de la base 6-31++G(d, p), base qui présente des orbitales de polarisation et des orbitales diffuses sur chaque atome. D’autres choix impliquant des bases plus étendues seraient également envisageables, seulement ils engendreraient des coûts de calcul beaucoup plus importants. Dans toute la suite de ce chapitre la base 6-31++G(d, p) est utilisée dans chacun des calculs effectués.

9.2.3 Influence du type de fonctionnelle de la densité

Plus qu’un compromis entre la précision et les ressources informatiques nécessaires, le banc d’essais porte à présent sur le choix de la fonctionnelle de la densité. Le chapitre 6 traitait déjà du rapport entretenu entre les différentes familles de fonctionnelles, et leurs performances appliquées aux états excités, seulement il mentionnait uniquement quelle famille de fonctionnelle était à même à reproduire l’énergie d’excitation entre l’état fondamental et les états excités suivant l’approximation verticale. Plus qu’une performance sur la position de la bande d’absorption sur l’échelle des longueurs d’ondes, la fonctionnelle doit ici être capable de reproduire la structure du massif d’absorption. Une étude publiée en 2004 par Dierksen et Grimme [211] fait déjà état de ce genre de travail, mais teste uniquement trois fonctionnelles sans prendre en compte de modèle de solvant.

En ce sens, trois familles distinctes de fonctionnelles — pures (FIG. 9.4a), hybrides globales

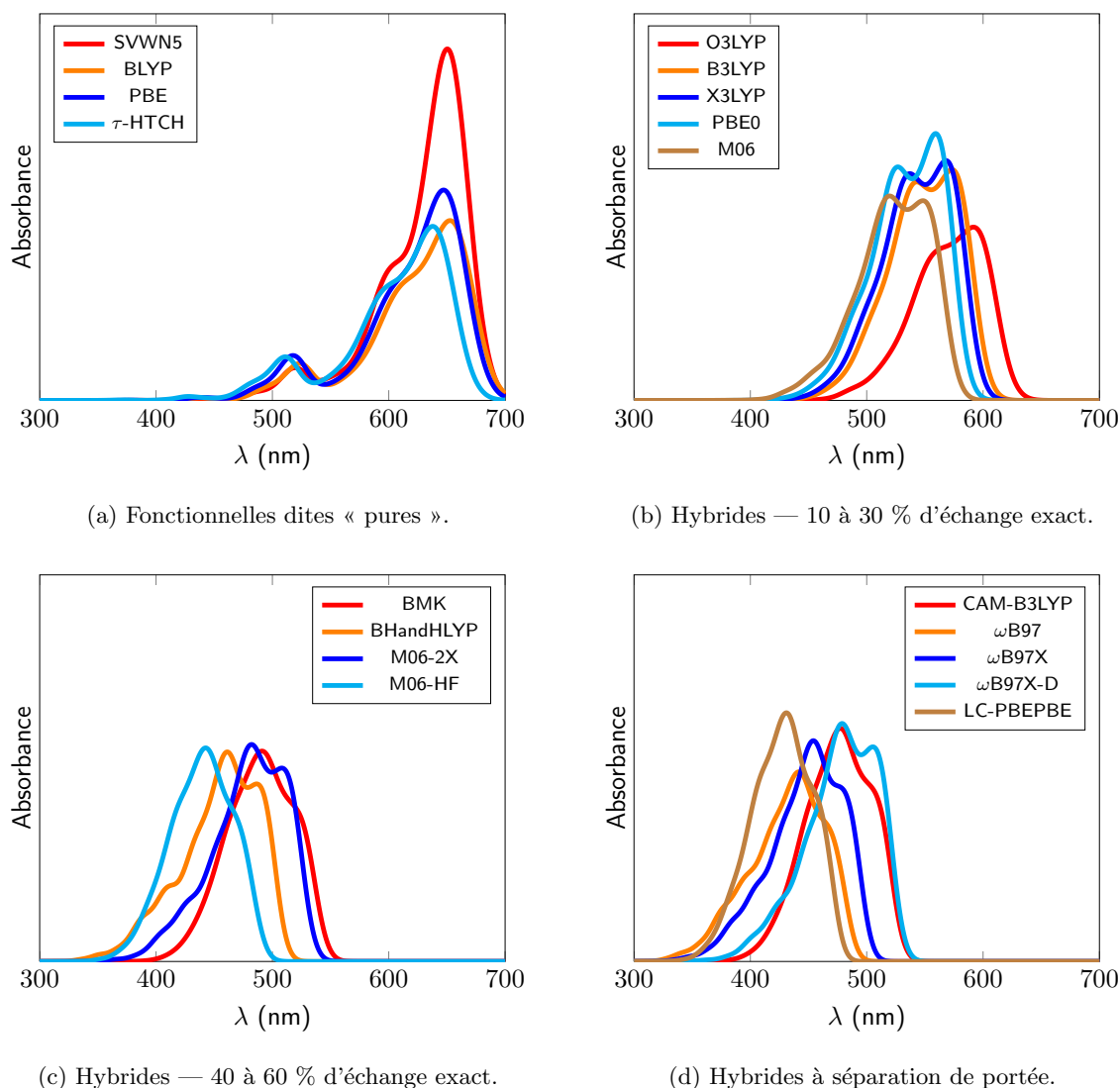


FIGURE 9.4 – Structures de bandes d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ , de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone obtenues suite à la prise en compte du couple vibronique. Les calculs sont menés suivant la méthode PCM-(cyclohexane)-PBE0 sur des bases de Pople de différentes tailles. La structure de bande de référence est calculée grâce à la large base triple- ζ 6-311++(3df,3pd). Une largeur à mi-hauteur égale à 0,05 eV est utilisée lors de la convolution de fonctions gaussiennes.

(FIG. 9.4b et 9.4c), et hybrides à séparation de portée (FIG. 9.4d) — sont mises à l'épreuve afin de connaître laquelle sera à même de reproduire avec le plus de précision la structure de bande d'absorption. Les résultats théoriques obtenus avec les différentes familles de fonctionnelles en utilisant un modèle de solvation implicite dont la constante diélectrique est égale à celle du cyclohexane, sont comparés avec les résultats expérimentaux [212] dans le même solvant. Ces derniers présentent un massif d'absorption structuré par trois maxima à 578 nm, 567 nm et 538 nm, d'intensités relatives respectives 0,82, 0,82 et 1,00. Le massif d'absorption expérimental présente également un épaulement aux alentours de 500 nm d'intensité relative 0,61.

Qu'elles soient de type LDA comme la fonctionnelle SVWN5 [29, 31], GGA comme BLYP [44, 47] ou PBE [35], ou meta-GGA comme τ -HTCH [213], les fonctionnelles dites « pures » (FIG.

9.4a) sont globalement incapables de reproduire la structure du massif d'absorption expérimental, que ce soit au niveau du positionnement du massif d'absorption, du nombre de bandes, ou de leurs respectives intensités. L'allure générale obtenue grâce à cette famille de fonctionnelles se révèle être une première bande très intense au voisinage de 650 nm, bande épaulée aux alentours de 600 nm, suivie par une seconde bande d'intensité cinq fois inférieure au voisinage de 520 nm. Une troisième bande d'intensité cent fois inférieure à la première est également présente à proximité de 440 nm.

La famille des fonctionnelles hybrides globales (FIG. 9.4b et 9.4c) peut quant à elle se scinder en deux sous-groupes suivant la quantité d'échange Hartree-Fock incorporée dans ces dernières. Connues pour leur capacité à reproduire avec précision les excitations locales, c'est-à-dire les excitations pour lesquelles les orbitales occupées et non-occupées sont spatialement proches, les hybrides globales contenant entre 15 et 30 % d'échange exact (FIG. 9.4b) sont ici également capables de reproduire avec précision la position du massif d'absorption sur l'échelle des longueurs d'ondes. Malheureusement ces qualités ne s'appliquent pas aux intensités relatives des différentes bandes caractérisant le massif. Alors que le spectre expérimental présente deux bandes bien distinctes dont la première centrée sur les maxima 578 nm, 567 nm, est d'intensité plus faible que la seconde, ce sous-groupe de fonctionnelles hybrides présente un schéma de bande opposé, laissant apparaître la première bande comme bande la plus intense.

Les hybrides globales contenant entre 40 et 60 % d'énergie d'échange Hartree-Fock (FIG. 9.4c) diffèrent des précédentes par deux aspects. Elles sont d'une part capables de décaler le massif d'absorption vers le bleu, perdant les qualités attribuées aux hybrides contenant entre 15 et 30 % d'échange exact, mais inversent d'autre part l'intensité relative des deux bandes d'absorption, laissant la première devenir moins intense que la seconde. La structure du massif d'absorption se rapproche donc du massif expérimental, surtout pour les fonctionnelles BHandHLYP [23] ou M06-2X [58, 214], au détriment du positionnement sur l'échelle des longueurs d'ondes.

La dernière famille de fonctionnelles dont les performances sont mesurées est la famille des fonctionnelles hybrides à séparation de portée (FIG. 9.4d). Réputées pour leurs performances à l'estimation des transitions électroniques à caractère à transfert de charge, c'est-à-dire les excitations pour lesquelles les orbitales occupées et non-occupées sont spatialement éloignées, ces fonctionnelles sont à même de moduler la quantité d'échange Hartree-Fock en fonction de la distance interélectronique, et par conséquent de reproduire un comportement asymptotique correct à longue distance. Si l'on s'attend à une surestimation de l'énergie de transition électronique lorsque ce type de fonctionnelle est utilisé pour estimer des excitations locales, il est difficile d'émettre un avis en ce qui concerne la structure du massif d'absorption. L'expérience est toutefois menée, montrant que les fonctionnelles à séparation de portée reproduisent les deux bandes d'absorption avec une intensité plus faible pour la première que pour la seconde. Seulement, pour la plupart la première bande n'est autre qu'un épaulement de la seconde. Seule la fonctionnelle ω B97X-D [204] est de loin capable de reproduire le comportement expérimental, laissant apparaître deux bandes bien distinctes dont les extrémités sont séparées de 25 nm, et les intensités relatives sont respectivement de 0,90 et 1,00 pour la première et la seconde bande. La majeure différence entre la fonctionnelle ω B97X-D et les membres de sa famille — ω B97 [215], ω B97X [215], CAM-B3LYP [216], LC-PBEPBE [217, 218] — réside dans le fait qu'elle possède une correction empirique pour la dispersion, correction qui justifie sa nécessité lorsque l'on pense aux interactions par liaison hydrogène entre les fonctions carbonyles et les groupements aminos de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone.

En raison de ses performances à reproduire avec précision le massif d'absorption de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone, la fonctionnelle ω B97X-D sera utilisée dans toute la suite de ce chapitre.

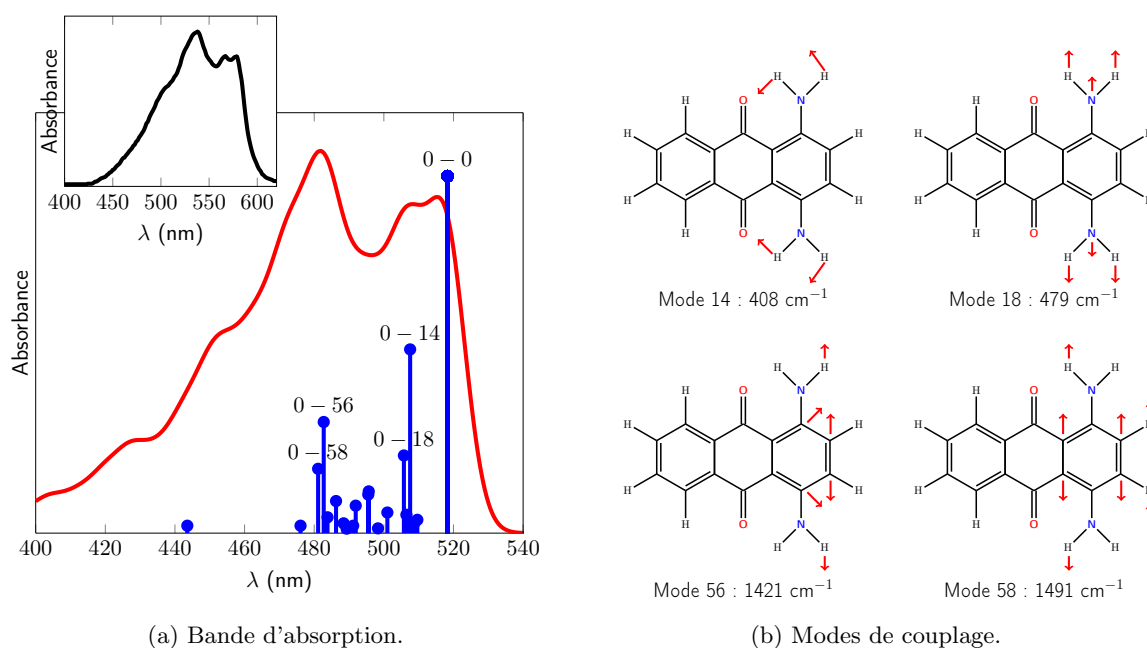


FIGURE 9.5 – (9.5a) Première bande d'absorption expérimentale (courbe noire), théorique obtenue grâce à la méthode PCM-(cyclohexane)- ω B97X-D/6-31++G(d,p) (courbe rouge), et principaux modes de couplages (bâton bleu), de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone. Une largeur à mi-hauteur égale à 0,03 eV est utilisée lors de la convolution de fonctions gaussiennes. (9.5b) Principaux modes de couplage liés aux excitations vibrationnelles entre l'état fondamental et le premier état excité.

9.2.4 Analyse des modes de vibrations

La taille de la base de fonctions gaussiennes, et la fonctionnelle d'échange et corrélation étant choisies afin de reproduire au mieux la structure du massif d'absorption de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone, une comparaison directe entre le spectre théorique et le spectre expérimental est faite (FIG. 9.5a), révélant au premier abord une ressemblance surprenante bien que la position du massif théorique soit déplacée vers la couleur bleue. L'affinement de la valeur de la largeur à mi-hauteur des fonctions gaussiennes centrées sur chaque transition vibrationnelle façonne le profil du massif, et laisse naître au sommet de la première bande, deux maxima pareils à ceux affichés par l'expérience. Au total, trois maxima se distinguent pour les positions 513 nm, 509 nm et 480 nm, à comparer avec ceux du massif expérimental : 578 nm, 567 nm et 538 nm. Les maxima sont certes déplacés sur l'échelle des longueurs d'ondes, mais les distances internes entre le premier et le second maximum sont évaluées à 0,02 eV pour la théorie et 0,04 eV pour l'expérience, tandis que les distances entre le premier et troisième maximum sont estimées à 0,17 eV pour la théorie et 0,16 pour l'expérience. Ce très bon accord entre les résultats mesurés et ceux calculés justifie une fois de plus l'efficacité de la méthode employée.

L'analyse des données issues du calcul est également à même de fournir des informations sur les différents modes de vibration couplant avec les excitations, et donc de retrouver quels modes normaux de vibrations sont à l'origine de la déformation du massif d'absorption (FIG. 9.5b). Sans surprise, la principale contribution à l'origine du premier maximum n'est autre que la transition vibrationnelle entre le niveau vibrationnel 0 de l'état fondamental, et le niveau vibrationnel 0 du premier état excité. La force d'oscillateur de cette transition est révélée comme la plus intense des transitions vibrationnelles permises. De nombreux modes normaux de vibrations

sont à l'origine de la déformation du massif d'absorption. Les plus intenses contributions à la formation du second maximum sont les modes 14 et 18, d'énergies respectives 408 et 479 cm^{-1} . Ces deux modes de vibration sont significatifs d'une déformation des groupements aminos dans le plan du squelette aromatique. Les plus intenses contributions à la formation du troisième maximum sont quant à elles causées par les modes 56 et 58, d'énergies respectives 1421 et 1491 cm^{-1} . Ces modes de couplage à l'origine de la bande la plus intense sont relatifs à l'élongation du cycle benzénique porteur des groupement aminos, ainsi que des atomes d'hydrogène de ces mêmes groupements.

Ces informations montrent en effet que la structure de la bande d'absorption est majoritairement dépendante de la nature des substituants fixés sur le squelette anthraquinone, substituants étant en cause dans chaque mode de couplage.

9.3 Applications

9.3.1 La famille des hydroxy-9,10-anthraquinones

La méthode de calcul étant choisie grâce au banc d'essai sur la molécule 1,4-diamino-9,10-anthraquinone, et fixée à la fonctionnelle $\omega\text{B97X-D}$ et à la base double- ζ 6-31++G(d,p), la méthode est à présent éprouvée sur quatre composés de la famille des anthraquinones, mais cette fois substitués par des groupements hydroxys. Les trois premiers composés sont les isomères de position 1,4 (FIG. 9.6a) 1,5 (FIG. 9.6b), 1,8 (FIG. 9.6c) de la dihydroxy-9,10-anthraquinone. Le dernier est substitué par quatre groupements hydroxys (FIG. 9.6d). Tous les calculs sont réalisés dans le même solvant que celui utilisé lors de l'acquisition des spectres UV-visibles expérimentaux [219]. La fonctionnelle $\omega\text{B97X-D}$ étant incapable d'estimer la position du premier massif d'absorption, les spectres expérimentaux et théoriques sont déplacés sur l'échelle des énergies, gardant le premier maximum du massif comme référence. De cette façon, la comparaison des structures de bande expérimentale et théorique est plus aisée.

D'un point de vue structural, ces composés se retrouvent dans la même situation que la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone (FIG. 9.1). Le ou les groupements hydroxys situés à proximité des fonctions carbonyles se retrouvent en interaction directe avec elles, mettant en évidence la liaison hydrogène entre ces deux entités. Ici encore, la composante dispersion empirique contenue dans la fonctionnelle $\omega\text{B97X-D}$ [204] va à nouveau jouer un rôle lors de l'estimation de la géométrie de l'état fondamental S_0 , et du premier état excité singulet S_1 , et permettre une meilleure estimation de la structure de bande d'absorption.

À titre de référence, le premier maximum du massif d'absorption de la 1,4-dihydroxy-9,10-anthraquinone (FIG. 9.6a) est estimé par le calcul à 462 nm alors qu'il est donné à 517 nm par l'expérience [212]. Le positionnement du massif est donc à nouveau déplacé vers le bleu avec cette fonctionnelle hybride à séparation de portée. Une hybride globale telle que PBE0 est par différence capable de donner une bonne estimation sur le positionnement, laissant le premier maximum apparaître à 516 nm. Mais la forme du massif obtenue grâce à cette dernière fonctionnelle n'est pas en parfait accord avec l'expérience. Pour cette raison, seule la comparaison directe du massif d'absorption issu du couplage vibronique obtenu avec la fonctionnelle $\omega\text{B97X-D}$, avec le massif expérimental de la 1,4-dihydroxy-9,10-anthraquinone (FIG. 9.1) est discutée. La figure 9.6a montre en effet la concordance de chaque maximum et épaulement, en terme de nombre et de positionnement relatif. Si l'intensité relative des deux premiers maxima concorde avec l'expérience, l'intensité du point culminant du massif d'absorption est légèrement moins importante dans le cas de la théorie, mais présente tout de même une topologie similaire. Les principaux modes de couplage donnant naissance à cette complexe structure de bandes sont les

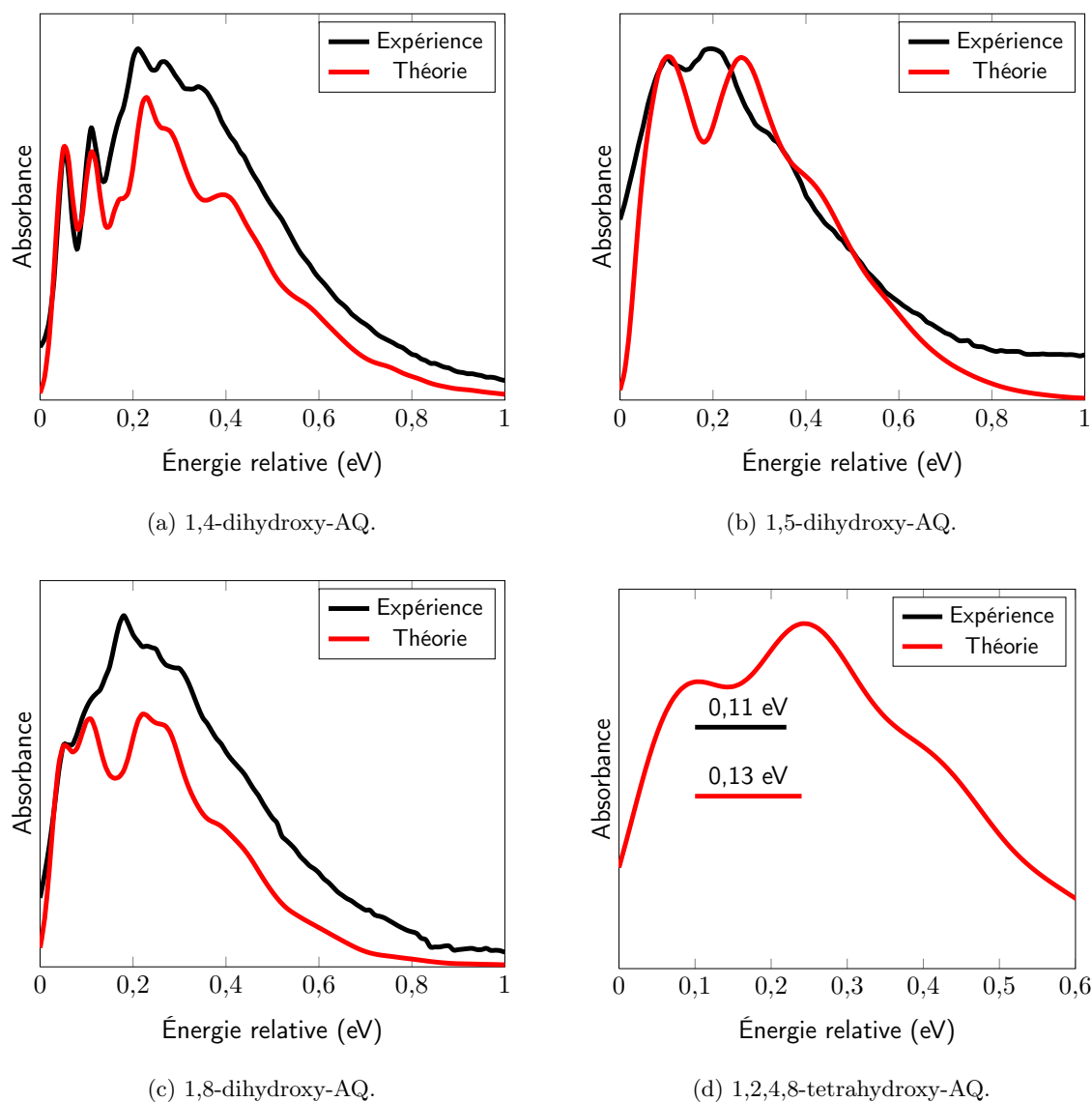


FIGURE 9.6 – Première bande d’absorption expérimentale, et théorique obtenue grâce à la méthode PCM- ω B97X-D/6-31++G(d, p), déplacées sur l’échelle des énergies en prenant le premier maxima comme référence. Les spectres théoriques et expérimentaux sont réalisés dans le méthanol pour le composé 1,2,5,8-tetrahydroxy-AQ (9.6d), et dans le n -pentane pour les autres composés (9.6a, 9.6b et 9.6c). Une largeur à mi-hauteur égale à 0,023 eV est utilisée lors de la convolution de fonctions gaussiennes.

modes 16 (479 cm^{-1}) et 49 (1311 cm^{-1}). Chacun d’eux correspond d’une part à l’extension du groupement phényl porteur des groupements hydroxys, puis d’autre part à une élancement des groupements phényles, additionnée de la déformation des liaisons alcools. Ces informations corroborent également avec celles obtenues dans le cadre de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone.

Le régioisomère 1,5 de la dihydroxy-9,10-anthraquinone (FIG. 9.1) diffère du 1,4 par le fait que les groupements hydroxys ne sont cette fois plus portés par le même cycle aromatique. Si l’optimisation de l’état fondamental S_0 aboutit à deux liaisons hydrogène équidistantes entre les groupements hydroxys et les fonctions carbonyles, le premier état excité S_1 perd cette symétrie,

preuve qu’une simple excitation verticale n’est pas capable de modéliser le phénomène d’absorption. L’introduction du couplage vibronique est donc nécessaire, et est à l’origine d’un massif d’absorption dont les premiers maxima sont d’égale intensité (FIG. 9.6b). S’en suit un épaulement prononcé de la seconde bande, épaulement également présent au niveau expérimental. La théorie présente malheureusement une erreur sur l’espacement entre les deux premiers maxima, erreur qui peut être attribuée à l’approximation harmonique utilisée pour calculer le hessien de l’état fondamental et de l’état excité. On note que l’approximation harmonique est ici mise en défaut à cause de la dissymétrie des liaisons hydrogène. Les principaux modes de couplage mis en lumière par le calcul montrent que la première bande est associée au transfert de protons entre les atomes d’oxygène, alors que la seconde est associée dans différents modes impliquant les groupements alcools.

La troisième molécule investiguée est la 1,8-dihydroxy-9,10-anthraquinone (FIG. 9.1). La comparaison directe des massifs théoriques et expérimentaux (FIG. 9.6c) présente une différence assez marquée. Si les deux premiers épaulements sont assez bien reproduits, le maximum d’absorption du massif fait défaut, laissant naître un minimum en lieu et place. Les trois épaulements suivants sont par contre bien reproduits. Cette lacune, non des moindres, peut à nouveau être attribuée à l’approximation harmonique utilisée pour calculer les dérivées secondes, approximation provoquant une élongation des liaisons hydrogène. Un traitement anharmonique pourrait cependant remédier à ce type de problème, mais demeure bien trop coûteux d’un point de vue calculatoire.

La 1,2,4,8-tetrahydroxy-9,10-anthraquinone (FIG. 9.1) diffère des précédentes molécules dans le sens où elle ne possède plus deux, mais quatre groupements hydroxys, dont trois sont directement en interaction avec les deux fonctions carbonyles. Le spectre UV-visible est ici acquis dans un solvant protique [196]. Le massif d’absorption présente deux bandes dont la première est moins intense que la seconde, bandes que l’expérience révèle respectivement aux alentours de 512 et 490 nm, suivies par un dernier épaulement. Sans surprise l’estimation de la position du massif — 486 nm et 462 nm —, mais l’écart relatif entre les deux premières bandes d’absorption est assez bien reproduit avec des valeurs chiffrées de 0,13 eV contre 0,11 eV pour l’expérience.

D’après de telles observations, le couplage vibronique calculé avec la fonctionnelle ω B97X-D est ici à même de reproduire la topologie du massif d’absorption de ces différents composés de la famille des hydroxy-9,10-anthraquinone. Certes quelques cas font défaut, mais ces derniers ne remettent pas en cause les qualités de la fonctionnelle. Il s’agit plutôt d’une erreur engendrée par la non prise en compte de l’anharmonicité.

9.3.2 La famille des amino-9,10-anthraquinones

Forts des résultats de qualité apportés par la méthode développée à partir de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone (FIG. 9.1), des calculs sont à présent menés sur quelques-uns de ses dérivés substitués en position 1 et 4 par des groupements amines secondaires. Cette approche permet d’une part de vérifier l’influence du substituant sur le massif d’absorption vibronique obtenu par la théorie, mais représente d’autre part un défi calculatoire, dans le sens où les systèmes chimiques impliqués atteignent la taille de 56 atomes, comme dans le cas de la 1,4-di(*p*-tolylamino)-9,10-anthraquinone (FIG. 9.1). Les calculs sont menés en utilisant un modèle de solvant implicite dont le coefficient diélectrique est égal à celui du solvant utilisé pour mesurer le spectre UV-visible expérimental.

Le premier composé substitué par deux groupements amines secondaires méthylés (FIG. 9.7a) possède une structure de bande assez différente de celle de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone,

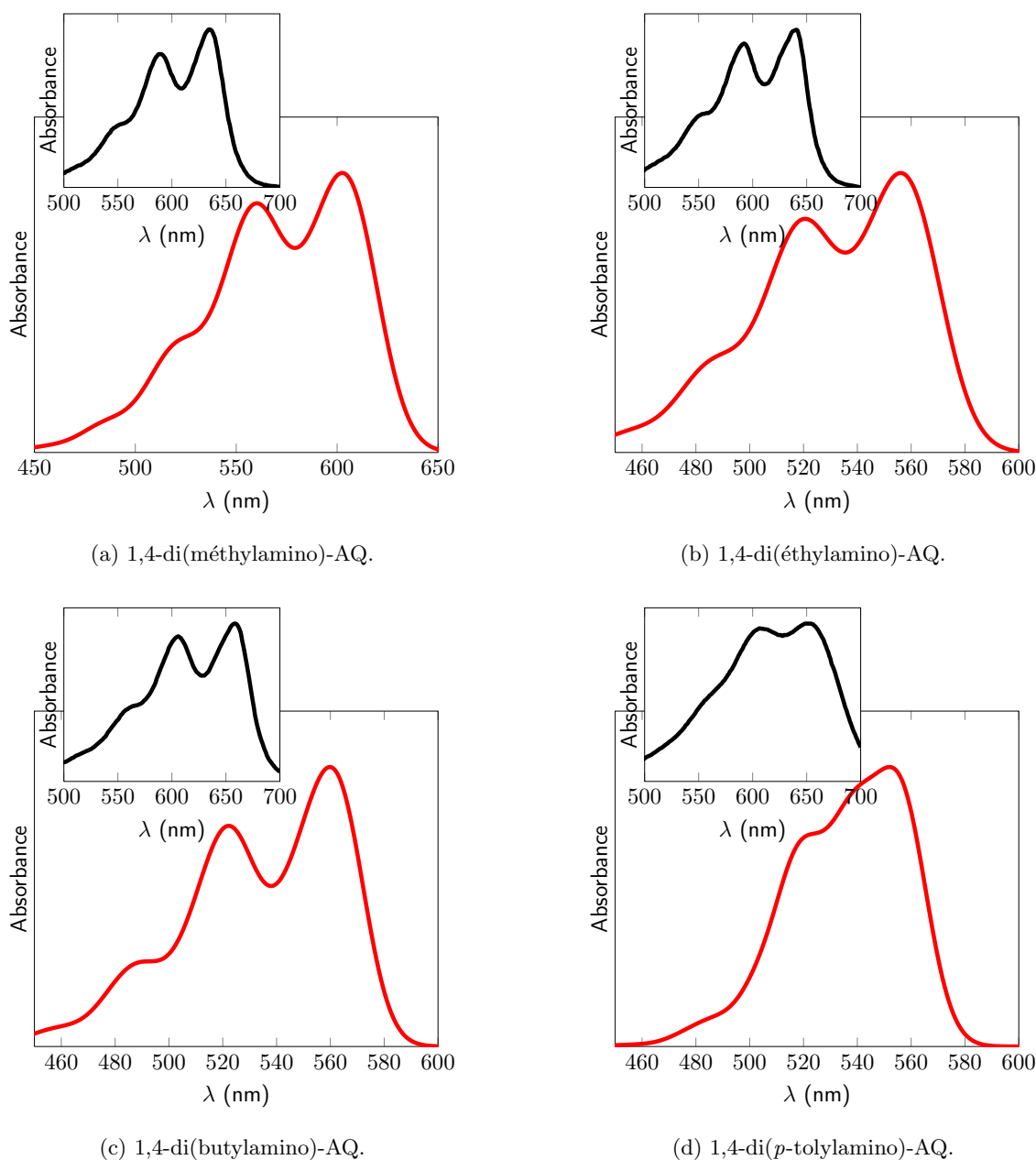


FIGURE 9.7 – Première bande d’absorption expérimentale (courbe noire), et théorique (courbe rouge) obtenue grâce à la méthode PCM- ω B97X-D/6-31++G(d,p). Les spectres théoriques et expérimentaux sont réalisés dans l’éthanol pour le composé 1,4-di(méthylamine)-AQ (9.7a), et dans le cyclohexane pour les autres composés (9.7b, 9.7c et 9.7d). Une largeur à mi-hauteur égale à 0,05 eV est utilisée lors de la convolution de fonctions gaussiennes.

structure que la fonctionnelle hybride à séparation de portée ω B97X-D [204] est une fois de plus à même de reproduire. Par différence avec le massif d’absorption de référence, les intensités relatives sont inversées, montrant à présent que le point culminant du massif d’absorption est situé au niveau de la première bande. Certes le massif vibronique théorique est déplacé vers le bleu sur l’échelle des longueurs d’ondes, mais les intensités relatives sont assez bien reproduites.

En exemple, l'expérience donne la présence de trois maxima à 640 nm, 594 nm et 550 nm, d'intensité relative respective 1,00, 0,83 et 0,43 [196], alors que la théorie positionne ces trois maxima 603 nm, 560 nm et 522 nm, avec des intensités relatives de 1,00, 0,89 et 0,41.

L'acquisition comme les calculs des spectres UV-visibles des composés diméthylé (FIG. 9.7b) et dibutylé (FIG. 9.7c) sont réalisés dans le même solvant (cyclohexane) que celui utilisé pour obtenir le spectre UV-visible du composé de référence (FIG. 9.5a). On remarque alors que la fonctionnelle ω B97X-D est cette fois encore capable de reproduire la topologie du massif d'absorption en reproduisant les intensités relatives des trois maxima, cependant le massif d'absorption théorique reste toujours décalé vers le bleu sur l'échelle des longueurs d'ondes. En comparaison avec le composé de référence (FIG. 9.5a), le déplacement auxochromique, déplacement montrant l'effet du substituant sur la position du massif d'absorption, est alors calculé en prenant le point culminant du massif d'absorption du composé en question par rapport à celui de la 1,4-diamino-9,10-anthraquinone. Le calcul donne un déplacement auxochromique de $-0,34$ eV, contre $-0,37$ eV pour l'expérience [220], pour le composé 1,4-di(éthylamino)-9,10-anthraquinone, et de $-0,36$ eV, contre $-0,42$ eV pour le composé 1,4-di(butylamino)-9,10-anthraquinone. Ces résultats montre une fois de plus la fiabilité de la méthode, même si cette dernière donne un positionnement absolu erroné du massif d'absorption sur l'échelle des longueurs d'ondes.

Le massif d'absorption du composé défi (FIG. 9.7d) est quant à lui moins bien résolu par l'approche théorique. Si l'expérience [220] laisse apparaître deux bandes d'absorption bien distinctes à 646 nm et 599 nm, dont les intensités relatives respectives sont 1,00 et 0,95, l'approche théorique montre une intense première bande suivie d'un épaulement à 557 nm et 559 nm, d'intensités relatives respectives 1,00 et 0,79. Si aucun mode principal de couplage ne faisait intervenir les substituants éthyls et butyls des composés 1,4-di(éthylamino)-9,10-anthraquinone et 1,4-di(butylamino)-9,10-anthraquinone, les modes normaux de vibration des substituants *p*-tolyl interviennent dans la résolution du massif théorique, intervention que le calcul n'est visiblement pas capable de prendre en compte correctement. On note que l'utilisation d'une fonctionnelle hybride globale telle que B3LYP [46] empire la qualité des résultats.

L'étude de la taille du substituant amino fixé sur les positions 1 et 4 du squelette anthraquinone montre une fois de plus toutes les qualités de la prise en compte du couplage vibronique, et est même capable de décrire le déplacement auxochromique en fonction de la nature du substituant amino.

9.4 Du massif vibronique à la couleur

Plus qu'une comparaison directe plutôt axée sur la topologie de bande, l'un des moyens de quantifier les différences entre théorie et expérience est de se baser sur la simulation de couleurs. Certes cette méthode ne fonctionne que pour les systèmes chimiques capables d'absorber dans le domaine du visible, mais elle demeure un moyen efficace de comparaison pour les colorants.

9.4.1 Observateur et couleur

Par définition la couleur n'a pas de réalité physique mais demeure le résultat de l'interprétation du système visuel de l'observateur [221]. D'un point de vue humain, les rayonnements électromagnétiques perçus par l'œil s'étalent sur une plage de longueurs d'ondes comprises entre 380 et 780 nm, plage souvent réduite entre 400 et 700 nm lors des études colorimétriques. La personne étant intimement liée à la couleur qu'elle perçoit, un observateur de référence se doit d'être défini afin d'obtenir une représentation universelle du système de couleurs. En ce sens, la Commission Internationale de l'Éclairage, plus connue sous l'acronyme CIE, se lança dès 1931

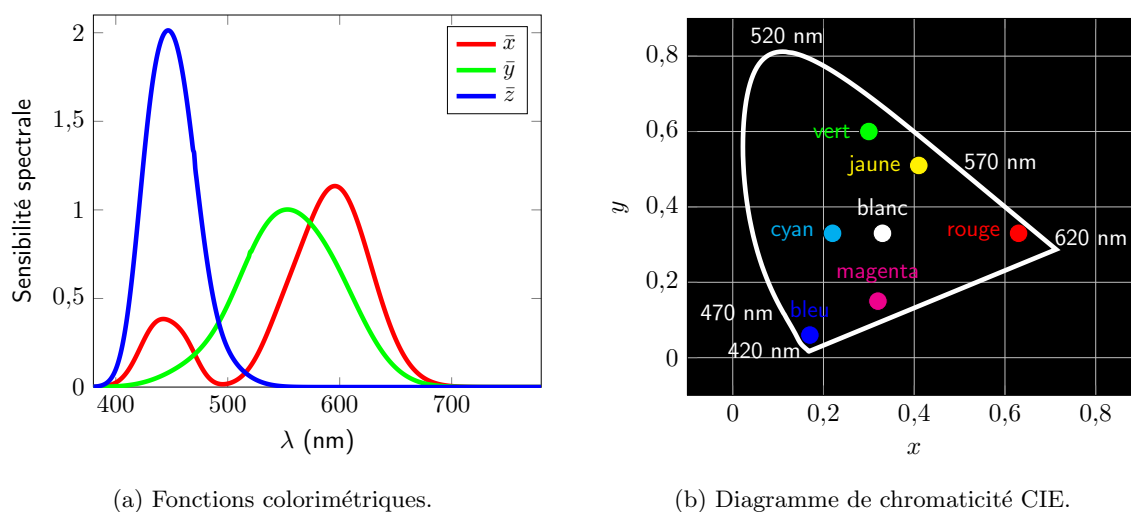


FIGURE 9.8 – (9.8a) Représentation des trois fonctions colorimétriques de liées à l’œil dont le champ de vision est fixé à 10° . (9.8b) Diagramme de chromaticité positionnant les couleurs vues par œil dont le champ de vision est fixé à 10° , et éclairées par l’illuminant D_{65} .

dans la définition d’un œil standard auquel furent associées trois fonctions colorimétriques, notées \bar{x} , \bar{y} et \bar{z} (FIG. 9.8a) de la longueur d’onde λ . Ces fonctions sont liées au système **XYZ** de couleurs primaires irréelles, et représentent la réponse spectrale des trois types de cônes associés à la vision colorée, et contenus dans l’œil.

Plusieurs normes définissant les réponses spectrales de l’œil furent par conséquent définies par la CIE [221], normes prenant essentiellement en compte l’angle du champ de vision de l’observateur de référence. Deux textes de référence existent. Le premier, daté de 1931, spécifie l’œil dont l’angle de champ de vision est de 2° . Le second, écrit en 1964, parle de l’œil dont l’angle de champ de vision est de 10° . La norme utilisée dans ce chapitre est celle de 1964.

La couleur perçue par l’observateur n’est pas seulement fonction de la réponse spectrale de l’œil, mais également de la lumière qui éclaire l’échantillon. Cette lumière est baptisée illuminant. En ce sens, un échantillon éclairé par une lampe au xénon n’apparaîtra pas de la même couleur que ce même échantillon éclairé par la lumière du jour. Plusieurs familles d’illuminants existent. La CIE préconise d’utiliser la densité spectrale relative de l’illuminant D_{65} lorsque l’objet est éclairé par la lumière du jour.

9.4.2 Simulation de la couleur

La couleur étant à la fois fonction de l’observateur, de l’illuminant et de l’objet ou la solution en question, sa simulation passe par le calcul des coefficients tristimulaires \mathcal{X} , \mathcal{Y} et \mathcal{Z} , composantes trichromatiques projetées sur la base **XYZ** des couleurs primaires irréelles. Chacune de ces composantes se calcule à partir du recouvrement sur le domaine visible, entre la densité spectrale S de l’illuminant, des fonctions colorimétriques \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} , et de la transmittance \mathcal{T} de l’échantillon à traiter.

Soit $\bar{q} \in \{\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}\}$ une fonction colorimétrique de coefficient tristimulaire $\mathcal{Q} \in \{\mathcal{X}, \mathcal{Y}, \mathcal{Z}\}$, le

coefficient tristimulaire \mathcal{Q} se définit tel que :

$$\mathcal{Q} = \frac{1}{\mathcal{K}} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} S(\lambda) \bar{q}(\lambda) \mathcal{T}(\lambda) d\lambda \quad (9.1)$$

où $\lambda_{\min} = 380$ nm et $\lambda_{\max} = 780$ nm sont les bornes inférieures et supérieures du domaine visible, et \mathcal{K} représente le coefficient de normalisation défini tel que :

$$\mathcal{K} = \frac{1}{100} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (9.2)$$

Chacun des coefficients tristimulaires (9.1) est fonction de la transmittance de l'échantillon (9.3), transmittance qui se définit telle que :

$$\mathcal{T}(\lambda) = 10^{-\mathcal{A}(\lambda)} \quad (9.3)$$

avec \mathcal{A} l'absorbance de l'échantillon. Dans les conditions de Beer-Lambert, c'est-à-dire dans la gamme de concentration c en soluté dans laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption molaire ϵ , l'absorbance s'écrit :

$$\mathcal{A}(\lambda) = \epsilon(\lambda) \times l \times c \quad (9.4)$$

où l représente la longueur de la cuve dans laquelle s'effectue la mesure d'absorbance.

Les coefficients tristimulaires étant obtenus (9.1), le stimulus coloré \mathcal{C} projeté sur la base \mathbf{XYZ} des couleurs primaires irréelles s'écrit :

$$\mathcal{C} = \mathcal{X} \cdot \mathbf{X} + \mathcal{Y} \cdot \mathbf{Y} + \mathcal{Z} \cdot \mathbf{Z} \quad (9.5)$$

Le système de couleurs est ainsi vu comme un espace vectoriel de dimension trois, dans le sens où l'expression d'un stimulus pourra être projetée dans de nombreuses bases selon l'interprétation souhaitée. En exemple, dès 1931 la CIE a choisi d'exprimer les couleurs sur la base trichromatique \mathbf{xyz} . Soit $\mathcal{Q} \in \{\mathcal{X}, \mathcal{Y}, \mathcal{Z}\}$ une composante tristimulaire, et $q \in \{x, y, z\}$ une coordonnée trichromatique associée, chaque coordonnée trichromatique q s'écrit :

$$q = \frac{\mathcal{Q}}{\mathcal{X} + \mathcal{Y} + \mathcal{Z}} \quad (9.6)$$

Le même stimulus coloré \mathcal{C} (9.5) projeté sur la base CIE trichromatique \mathbf{xyz} s'écrit :

$$\mathcal{C} = x \cdot \mathbf{x} + y \cdot \mathbf{y} + z \cdot \mathbf{z} \quad (9.7)$$

Les composantes x et y des coordonnées trichromatiques sont utilisées pour la construction du diagramme de chromaticité bidimensionnel, diagramme permettant de repérer les couleurs sur l'espace CIE (FIG. 9.8b).

D'autres bases de couleurs comme celle des couleurs primaires additives **RGB**, ou des couleurs primaires soustractives **CMY** sont souvent utilisées en informatique ou en imprimerie. On peut également citer la base $\mathbf{L^*a^*b^*}$, base souvent utilisée dans l'industrie car créée et adaptée par la CIE aux limites du matériel informatique.

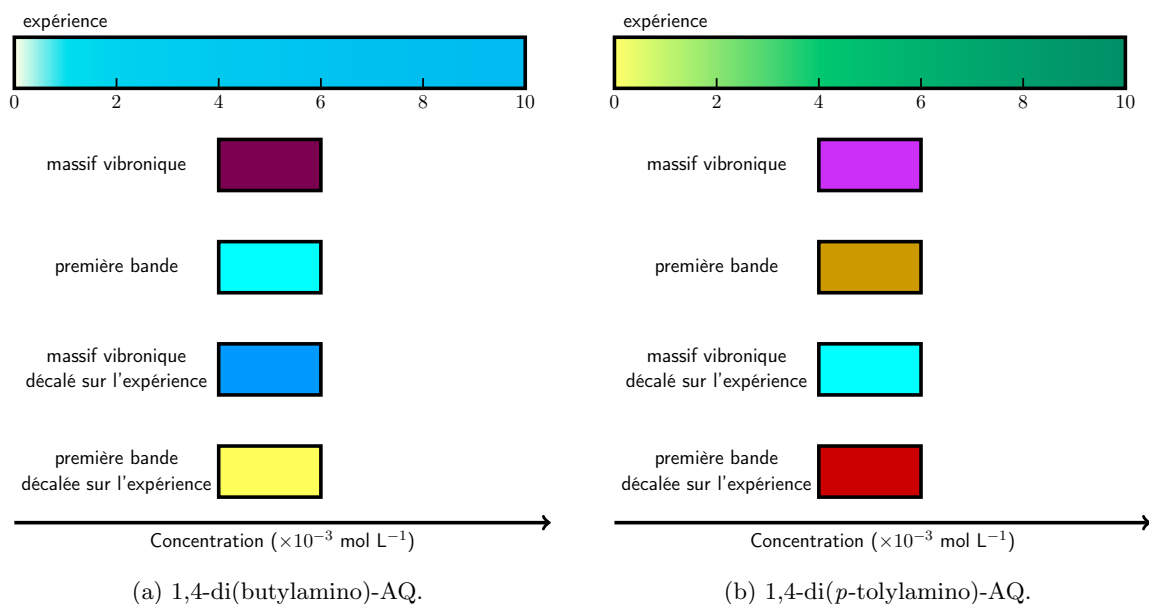


FIGURE 9.9 – Couleurs calculées à partir des massifs d’absorption des systèmes 1,4-di(butylamino)-9,10-anthraquinone (9.9a) et 1,4-di(*p*-tolylamino)-9,10-anthraquinone (9.9b) grâce à la méthode PCM- ω B97X-D/6-31++G(*d*,*p*). L’illuminant D₆₅ et la norme de l’œil ayant pour champ de vision l’angle 10° sont utilisés.

9.4.3 Application à la simulation de couleurs

Prolongeant l’approche décrite par Beck [222], approche consistant à simuler la couleur à partir d’un spectre d’absorption dont les bandes sont des fonctions gaussiennes centrées sur les transitions électroniques verticales calculées à l’aide de la TD-DFT, le concept développé ici se focalise sur la transmittance des dérivés de la famille de la 9,10-anthraquinone, transmittance calculée à partir du massif d’absorption lui-même obtenu à partir du couplage vibronique entre l’état fondamental S_0 et le premier état excité S_1 . Sachant que le logiciel FCClasses [70,208–210] est capable de donner une estimation du coefficient d’absorption molaire ϵ en fonction de la longueur d’onde λ , et en fixant la longueur de la cuve $l = 1$ cm, la transmittance \mathcal{T} est calculée selon les équations 9.3 et 9.4 en fonction de la concentration c .

La transmittance étant obtenue, l’illuminant D₆₅ est choisi au même titre que les fonctions colorimétriques définies par la norme de l’œil ayant pour champ de vision l’angle 10°. Les couleurs sont ainsi simulées en fonction de la concentration comme décrit au paragraphe 9.4.2. Plusieurs spectres d’absorption sont ainsi mis à l’épreuve afin de montrer que la simulation de couleur ne peut être permise qu’avec une connaissance assez précise de la structure de bande d’absorption, et de son positionnement sur l’échelle des longueurs d’ondes.

Le massif vibronique (FIG. 9.7c) de la 1,4-di(butylamino)-9,10-anthraquinone (FIG. 9.1) ayant la même structure de bande que le massif d’absorption expérimental [220], mais une position décalée vers le bleu d’une centaine de nanomètres, la couleur simulée (FIG. 9.9a) ne peut être correcte ou du moins ne peut redonner les mêmes tons de bleu que ceux fournis par l’expérience. Une couleur aux teintes pourpres est ainsi obtenue, couleur justifiée par le fait que le massif d’absorption théorique absorbe la lumière dans la gamme allant de 450 à 580 nm. L’utilisation de la seule première bande de ce massif théorique comme spectre d’absorption donne quant à elle une couleur voisine du bleu (FIG. 9.9a), un bleu cyan beaucoup plus clair que

celui donné par l'expérience. Ces premiers résultats montrent en effet que plus qu'une structure de bande précise, la position du massif d'absorption est primordiale lors de la simulation de couleurs.

En ce sens, le massif d'absorption théorique de la 1,4-di(butylamino)-9,10-anthraquinone (FIG. 9.7d) est déplacé sur l'échelle des longueurs d'ondes afin de se superposer au spectre expérimental. L'expérience est ici choisie comme référence, mais en absence de données expérimentales, on pourrait imaginer décaler la structure de bande calculée à l'aide de l'hybride à séparation de portée ω B97X-D, sur la transition électronique $S_0 \rightarrow S_1$ simulée grâce à une hybride globale telle que PBE0. Les résultats s'accordent beaucoup mieux avec la théorie, donnant cette fois-ci un bleu de teinte proche de celui obtenu grâce au spectre expérimental (FIG. 9.9a). La seule première bande du massif théorique décalé sur le spectre expérimental ne suffit pas à simuler la couleur. Une teinte jaune est cette fois-ci obtenue (FIG. 9.9a).

D'après de telles observations montrant la nécessité d'être en possession d'une structure de bande en parfait accord avec l'expérience, ainsi qu'un positionnement correct de cette dernière sur l'échelle des longueurs d'ondes, la simulation de la couleur dans le cas de la 1,4-di(*p*-tolylamino)-9,10-anthraquinone s'annonce difficile. Le massif d'absorption obtenu de la théorie étant peu résolu (FIG. 9.7d), seule la couleur donnée par le massif vibronique décalé sur le spectre expérimental est discutée (FIG. 9.9b), les autres étant par avance discréditées. Un bleu cyan est ici obtenu, bleu qui diffère de la couleur expérimentale s'affichant plutôt sur des tons de vert. L'erreur sur la simulation de la structure de bande d'absorption met ici en défaut le calcul de la couleur, prouvant une fois de plus la nécessité d'obtenir des résultats précis lorsque l'on s'attache à la simulation de propriétés spectrales.

Chapitre 10

De l'absorption à la fluorescence : cas de la famille seminaphtofluorone

Sommaire

10.1 Choix du système chimique	131
10.1.1 La famille seminaphtofluorone	131
10.1.2 Présentation du système chimique	133
10.2 Couplage vibronique en absorption	134
10.2.1 Étude thermodynamique de l'état fondamental	134
10.2.2 Propriétés d'absorption	136
10.3 Couplage vibronique en émission	139
10.3.1 Étude thermodynamique du premier état excité	139
10.3.2 Propriétés d'émission	141

La méthode mise en lumière au chapitre 9, et mettant en avant la résolution de structures de bandes d'absorption UV-visible suivant le couplage vibronique (§3) est capable de décrire de façon précise le processus d'excitation électronique. En outre, cette méthode est ici appliquée à des systèmes chimiques d'intérêt biologique, molécules utilisées couramment comme sonde photochimique par les biologistes. Elle est également étendue à l'étude du processus de fluorescence, aboutissant à des spectres d'émission aussi bien résolus que ceux obtenus dans le cas de l'absorption.

10.1 Choix du système chimique

Dans le but de mettre en évidence la fiabilité des méthodes faisant intervenir le couplage vibronique (§3) appliqué à la fois à la simulation des spectres d'absorption et d'émission, un système chimique présentant dans le même temps un spectre d'absorption et un spectre d'émission, tous deux marqués par la présence de transitions vibrationnelles se doit d'être étudié. Les dérivés du benzoxanthène, et plus particulièrement ceux de la famille seminaphtofluorone, se révèlent particulièrement adéquats pour ce type d'investigation, et seront par conséquent étudiés.

10.1.1 La famille seminaphtofluorone

Les propriétés spectroscopiques des dérivés du benzoxanthène font de ces composés de très bons candidats à l'étude des milieux biologiques et biochimiques. Utilisés comme sondes fluo-

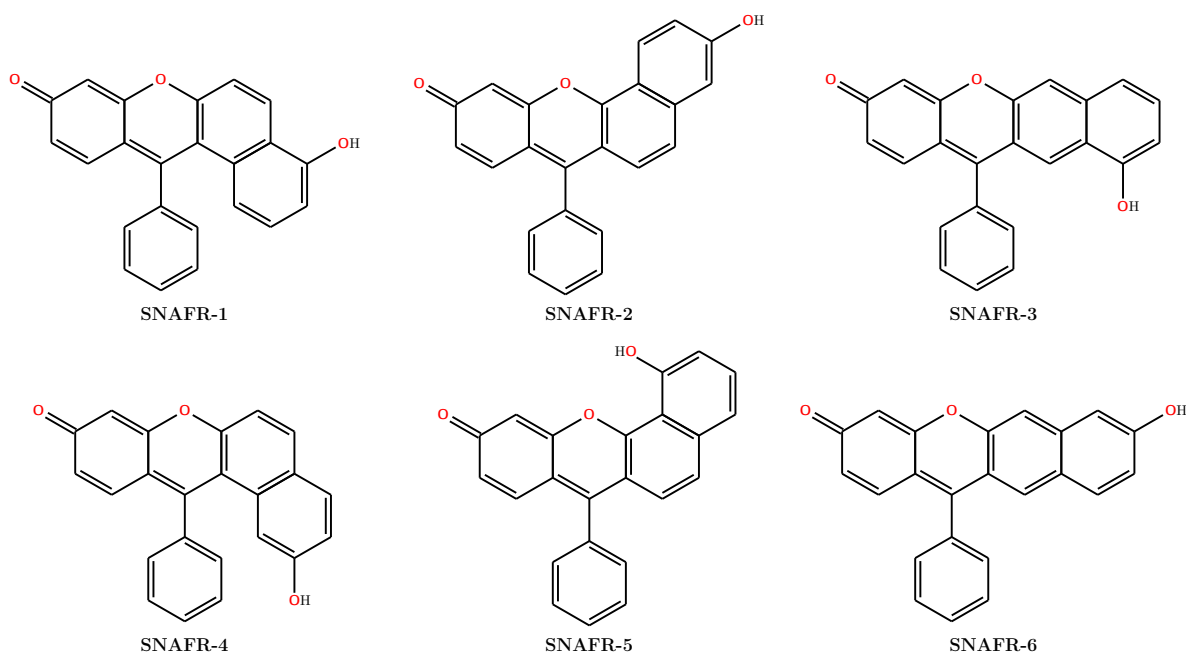


FIGURE 10.1 – Représentation de différents régioisomères du seminaphtofluorone (SNAFR). Le type [a] est ici représenté par les SNAFR-1 et SNAFR-4, le type [b] par le SNAFR-3 et le SNAFR-6, et le type [c] par le SNAFR-2 et le SNAFR-5.

rescentes, ces composés sont particulièrement réputés pour leur capacité à émettre des rayonnements dans deux domaines bien distincts du spectre électromagnétique. Plusieurs études à la fois théoriques [223, 224] et expérimentales [225], ont déjà montré par le passé que de telles molécules étaient caractérisées par des bandes d'émission expérimentalement bien résolues, de même que par des spectres d'absorption et d'émission affichant des points isobestiques et isoémisifs clairement identifiables. La plupart de ces molécules sont également solubles dans l'eau et possèdent des pKas voisins du pH neutre, deux atouts supplémentaires faisant d'eux d'excellents prétendants aux milieux *in vivo*. À titre d'exemple, ils sont généralement employés en tant que sonde pHmétrique des milieux intracellulaires [226–229], ou bien en tant qu'indicateur de la concentration en cations tels que Na^+ ou K^+ , régnant à l'intérieur de la cellule [230, 231].

Une voie de synthèse de ces composés dénotée comme particulièrement efficace [225], a d'ailleurs récemment vu le jour, permettant la fabrication d'une série de régioisomères du benzoxanthène : la famille seminaphtofluorone ou SNAFR (FIG. 10.1). Au total, six régioisomères du SNAFR ont ainsi été isolés. Ils se distinguent les uns les autres, par la fusion d'un cycle benzénique en position a, b ou c sur le squelette xanthène. Le SNAFR-1 et SNAFR-4, tous deux appartenant à la lignée seminaphto[a]fluorone sont synthétisés à partir des hydroxy isomères 1,6 et 2,7 du naphthalène. De même, le SNAFR-2 et SNAFR-5 appartiennent à la lignée seminaphto[c]fluorone, et sont obtenus à partir des hydroxy isomères 1,6 et 1,8 du naphthalène. Les hydroxy isomères 1,6 et 2,7 du naphthalène sont quant à eux utilisés comme éléments de base lors de la synthèse du SNAFR-3 et SNAFR-6, tous deux appartenant à la lignée seminaphto[b]fluorone.

Plusieurs études expérimentales ont ainsi été menées sur ces molécules [225, 232], chacune montrant les propriétés exceptionnelles, en absorption comme en émission de six de ces régioisomères (FIG. 10.1). Le SNAFR-1 et le SNAFR-2 avaient particulièrement été mis en avant grâce

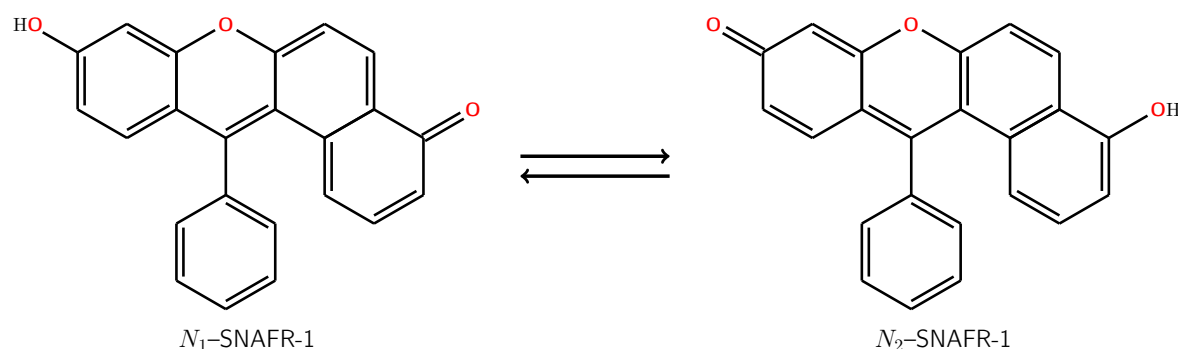


FIGURE 10.2 – Exemple d'équilibre de tautomérisation présenté dans le cas de la forme neutre du régioisomère SNAFR-1. Les deux formes baptisées N_1 et N_2 , se distinguent l'une de l'autre à travers l'échange d'un proton.

à leurs capacités respectives à émettre dans un domaine énergétique allant de l'UV-visible au proche infrarouge. En effet, leurs spectres de fluorescence présentaient trois bandes bien distinctes sur le domaine visible — violet-bleu, vert-orange, rouge —, élevant ces composés au rang des rares exemples de la littérature capable d'émettre une lumière blanche sous excitation ultraviolette [225].

10.1.2 Présentation du système chimique

Bien qu'attrayant, ce type de système n'en demeure pas moins complexe, présentant pour chacun des six régioisomères, la possible existence ou coexistence de deux formes tautomériques (FIG. 10.2), ainsi que d'une forme anionique. L'équilibre tautomérique fait intervenir deux formes neutres du SNAFR. Le transfert de proton s'effectue alors entre l'espèce baptisée N_1 — groupement hydroxy positionné sur le squelette xanthène —, et l'espèce appelée N_2 — groupement hydroxy positionné sur le cycle benzyl attenant au squelette xanthène —. La forme anionique du SNAFR correspond par contre à l'ion énolate issu de la déprotonation de l'un des groupements hydroxy de la forme neutre.

Le problème pourrait certes se simplifier en se plaçant dans des conditions expérimentales mettant seules en évidence la forme anionique. Cependant l'utilisation de ce composé en tant que sonde pHmétrique, force l'étude à s'étendre de part et d'autres du pKa de l'espèce. Ainsi dans le zone de pH inférieure au pKa retranché d'une unité, seules les deux formes tautomères sont supposées présentes. Dans la zone de pH supérieure au pKa additionné d'une unité, seule la forme anionique est supposée présente. La zone de pH comprise entre pKa - 1 et pKa + 1 est supposée accueillir la coexistence des trois précédentes formes.

Pour des raisons de clarté lors de l'identification de chaque composé et des différentes formes qui leur sont associées, une notation précise se doit d'être employée. Ainsi les formes anioniques des six régioisomères du SNAFR seront notées $A\text{-SNAFR-}i$ avec $i \in [1, 6]$. De même les formes neutres caractérisées par le tautomère N_1 , et le tautomère N_2 , sont respectivement notées $N_1\text{-SNAFR-}i$ et $N_2\text{-SNAFR-}i$ avec $i \in [1, 6]$.

Au vu de telles considérations, la répartition de chaque espèce suivant leur domaine de prédominance est un point-clé de cette étude, et se doit d'être pleinement étudiée avant de débiter toute investigation portant sur la spectroscopie.

10.2 Couplage vibronique en absorption

Afin d'aborder le processus d'absorption, une bonne connaissance de l'état fondamental de chaque SNAFR est nécessaire. En ce sens, la distribution des différentes espèces est d'abord étudiée à l'état fondamental.

10.2.1 Étude thermodynamique de l'état fondamental

L'existence et la coexistence des différentes espèces du SNAFR (FIG. 10.1) peuvent être déterminées grâce à une étude approfondie des propriétés thermodynamiques de l'état fondamental de chaque composé. Pour ce faire, chacune des dix-huit espèces est d'abord traitée séparément par la DFT à l'aide de la suite logicielle Gaussian'09 [103]. En premier lieu, la géométrie de l'état fondamental des différentes espèces est d'abord optimisée. La fonctionnelle hybride globale PBE0 [49] réputée pour ses performances à l'état fondamental de même qu'à l'état excité, est ici associée à la base double- ζ 6-31+(p, d) pour effectuer les calculs. Afin de reproduire au mieux les conditions dans lesquelles les expériences sont effectuées [225, 232], le modèle du *continuum* polarisable (§4) est associé à chaque étape de calcul, fixant la valeur de la constante diélectrique à celle du solvant DMSO. Ensuite, une fois les géométries optimisées, un calcul de fréquences est mené. Ce dernier permet à la fois de s'assurer que l'optimum trouvé correspond bien à un minimum de la surface d'énergie potentielle, et d'accéder à certaines propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie libre.

La stabilité relative des formes N_1 et N_2 de chaque SNAFR est ainsi abordée afin de savoir quelle sera l'espèce neutre prépondérante. La différence entre l'enthalpie libre du tautomère N_2 , et celle du tautomère N_1 est donc calculée dans chaque cas à température ambiante¹ selon l'équation :

$$\Delta G_{N_2-N_1}^i = G_{N_2}^i - G_{N_1}^i \quad (10.1)$$

où $G_{N_2}^i$ et $G_{N_1}^i$ représentent respectivement les enthalpies libres des espèces N_2 et N_1 du SNAFR- $i_{i \in [1,6]}$ à température ambiante.

	SNAFR-1	SNAFR-2	SNAFR-3	SNAFR-4	SNAFR-5	SNAFR-6
$\Delta G_{N_2-N_1}^i$	-5,9	-6,0	-8,0	-8,7	-7,7	-6,6
$\Delta G_{N_2}^i$	9,7	0,0	2,8	5,3	2,6	1,9
ΔG_A^i	8,5	0,0	2,8	7,9	4,9	1,7
pKa $_{N_2}^i$	6,8	7,7	7,7	9,2	9,3	7,6

TABLE 10.1 – Propriétés thermodynamiques des six régioisomères du SNAFR. Tous les calculs sont effectués grâce à la fonctionnelle PBE0 et à la base double- ζ 6-31+(p, d). Les enthalpies libres sont exprimées en kcal mol⁻¹.

Ces calculs (TAB. 10.1) montrent l'évidente stabilité du tautomère N_2 par rapport au tautomère N_1 pour chaque SNAFR, affichant des différences d'enthalpies libres allant de $-5,9$ kcal mol⁻¹ à $-8,7$ kcal mol⁻¹. À température ambiante, le tautomère N_2 est donc attendu comme étant la seule espèce présente en solution dans le DMSO, et cela pour chaque SNAFR. Cette étude de stabilité met en défaut la première hypothèse évoquée par les expérimentateurs [225], qui eux affirmaient la présence d'un équilibre tautomérique, et attribuaient certaines bandes des

1. Température ambiante : 298,15 K

spectres d'absorption ou d'émission à l'un ou l'autre des tautomères. Après quelques travaux complémentaires s'appuyant sur la RMN du proton [233], ils s'aperçurent de la seule présence du tautomère N_2 en solution dans le DMSO, travaux corroborant ainsi les calculs menés actuellement à ce sujet.

Le tautomère N_2 étant déterminé comme la forme neutre la plus stable, il serait intéressant de déterminer la stabilité relative du tautomère N_2 de chaque SNAFR. Ces calculs pourraient sans doute apporter des preuves supplémentaires aux observations expérimentales, c'est-à-dire expliquer la formation du SNAFR-2 lors de la phase de synthèse du SNAFR-1 [233]. La stabilité relative $\Delta G_{N_2}^i$ de chaque composé N_2 -SNAFR- i par référence au N_2 -SNAFR-2, s'obtient d'après l'expression :

$$\Delta G_{N_2}^i = G_{N_2}^i - G_{N_2}^2 \quad (10.2)$$

où les $G_{N_2}^i$ avec $i \in [1, 6]$ représentent les enthalpies libres des composés N_2 -SNAFR- i à température ambiante.

Si le régioisomère SNAFR-2 est utilisé comme composé de référence (10.2), c'est uniquement parce qu'il est déterminé comme étant le plus stable. D'ailleurs une classification directe des différentes familles de seminaphtofluorones (TAB. 10.1) conduit à la conclusion suivante : la lignée de type [a] est bien moins stable que les lignées de type [c] et [b]. En exemple, la comparaison des différences de stabilité des composés SNAFR- $i_{i \in [1,3]}$, tous construits à partir du motif 1,6-dihydroxynaphtalène, permet de classer par ordre croissant de stabilité, le SNAFR-2, suivi par le SNAFR-3, lui même plus stable que le SNAFR-1. De même, ces informations permettent de montrer qu'un régioisomère du seminaphtofluorone formé à partir du motif 1,6-dihydroxynaphtalène — SNAFR-1 et SNAFR-3 — est moins stable qu'un régioisomère formé à partir du motif 2,7-dihydroxynaphtalène — SNAFR-4 et SNAFR-6 —. L'ensemble de ces classements corrobore une fois de plus l'expérience [233], qui elle-même avait montré la formation du SNAFR-2 lors de la tentative de synthèse du SNAFR-1.

Les mêmes comparaisons sont menées sur la forme déprotonée de chaque SNAFR. La stabilité relative ΔG_A^i de chaque forme anionique A -SNAFR- i par référence au A -SNAFR-2, est obtenue d'après l'expression :

$$\Delta G_A^i = G_A^i - G_A^2 \quad (10.3)$$

où les G_A^i avec $i \in [1, 6]$ représentent les enthalpies libres des composés A -SNAFR- i à température ambiante.

Le régioisomère SNAFR-2 est à nouveau pris comme référence (10.3), et ceci pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment. Les mêmes conclusions au sujet du classement sur la stabilité (TAB. 10.1) sont également à évoquer.

Un dernier point sur lequel il est nécessaire de se pencher se révèle être la distribution d'espèces selon le pH de la solution de DMSO. On considère alors l'équilibre chimique faisant intervenir le tautomère N_2 ainsi que la forme anionique A de chaque SNAFR. Le pKa de chacun de ces équilibres, noté $\text{pKa}_{N_2}^i$ est obtenu d'après le cycle de Born-Haber [234] selon l'expression :

$$\text{pKa}_{N_2}^i = \frac{1}{RT \ln(10)} [G_A^i + G_{H^+} - G_{N_2}^i] \quad (10.4)$$

où R représente la constante des gaz parfaits et T la température fixée à l'ambiante. Les termes d'enthalpie libre du tautomère N_2 et de la forme anionique A (10.4) sont comme auparavant obtenus à partir du calcul en solvant, tandis que la valeur de l'enthalpie libre du proton

G_{H^+} solvaté par le DMSO ² est issue de l'expérience.

Toutes les valeurs de pKa estimées par le calcul s'échelonnent entre 6,8 pour le SNAFR-1 et 9,3 pour le SNAFR-5 (TAB. 10.1), des valeurs plus faibles étant globalement obtenues pour les SNAFR- $i_{i \in [1,3]}$, tandis que des valeurs plus élevées sont calculées pour les SNAFR- $i_{i \in [4,6]}$. À titre de référence, le pKa du SNAFR-2 est déterminé expérimentalement par absorption à 8,3 et par émission à 8,5 [225,233]. Le calcul sous-estime légèrement la valeur du pKa, le fixant à la valeur 7,7. Ce très bon accord entre théorie et expérience conforte une fois de plus la méthode de calcul utilisée.

D'une façon plus générale, ces informations permettent d'affirmer qu'à l'état fondamental, pour des valeurs de pH inférieures à 5,8, seule la forme neutre N_2 des régioisomères du seminaphtofluorone est présente. La seule forme anionique A de tous les régioisomères peut quant à elle être considérée comme prépondérante pour des valeurs de pH supérieures à 10,3.

10.2.2 Propriétés d'absorption

Les domaines d'existence des différentes espèces, neutres comme anioniques, étant répartis en fonction du pH de la solution de DMSO, les simulations des spectres d'absorption UV-visibles des différents régioisomères du SNAFR peuvent être directement comparées aux résultats expérimentaux acquis pour différentes valeurs de pH. Toutes les simulations sont effectuées grâce à des calculs TD-DFT menés avec la fonctionnelle hybride PBE0 [49]. Cette dernière est capable de donner une estimation précise des énergies de transitions électroniques verticales [110]. Certes le chapitre précédent (§9) mentionnait la fonctionnelle hybride à séparation de portée ω B97X-D comme étant la plus appropriée pour reproduire la structure d'une bande d'absorption visuellement marquée par des transitions vibrationnelles, mais plus qu'une structure bien reproduite, la position précise de la bande sur l'échelle des longueurs d'ondes est ici recherchée. Comme lors de l'étude de répartition des espèces en fonction du pH (§10.2.1), la base de fonctions gaussiennes double- ζ 6-31+(d, p) est utilisée. On note que sur ce type de système, la taille de la base est assez importante pour obtenir la convergence des valeurs d'énergies d'excitation [104]. Tous les calculs sont également menés en présence d'un modèle de solvatation implicite de type PCM (§4), en fixant la constante diélectrique du modèle à celle du solvant DMSO. Suivant cette méthode, les transitions électroniques verticales entre l'état fondamental S_0 , et les différents états excités $S_{i>1}$ sont ici calculées pour les espèces N_1 , N_2 et A des six régioisomères du SNAFR. En raison du coût de calcul, seules les transitions vibrationnelles entre l'état fondamental S_0 , et le premier état excité singulet S_1 , des espèces N_2 et A des régioisomères SNAFR-1, SNAFR-2 et SNAFR-3 seront calculées en suivant la méthode détaillée au paragraphe 9.2.1.

Les spectres d'absorption UV-visible expérimentaux [225,232] sont réalisés dans une solution de DMSO pour deux valeurs différentes de pH : 4 et 10 (FIG. 10.3). D'après les estimations des valeurs de pKa (TAB. 10.1) des six régioisomères du SNAFR, à pH = 4 seule la forme neutre N_2 devrait se trouver en solution, tandis qu'à pH = 10, seule la forme anionique devrait prédominer. Chaque spectre expérimental peut donc être attribué à une et une seule espèce en solution. Au regard de tous les spectres UV-visibles expérimentaux, une première observation permet de déduire qu'indépendamment du pH, les régioisomères faisant partie de la même lignée [a], [b], ou [c], ont des spectres similaires. La position du groupement hydroxy sur le cycle benzénique fusionné au squelette xanthène a donc moins d'influence sur le spectre, que la position de fusion de ce cycle benzénique lui-même. En outre, la plupart des spectres d'absorption sont caractérisés par des bandes d'absorption dont la structure est complexe, preuve que le seul calcul

2. $G_{H^+} = 274,9 \text{ kcal mol}^{-1}$

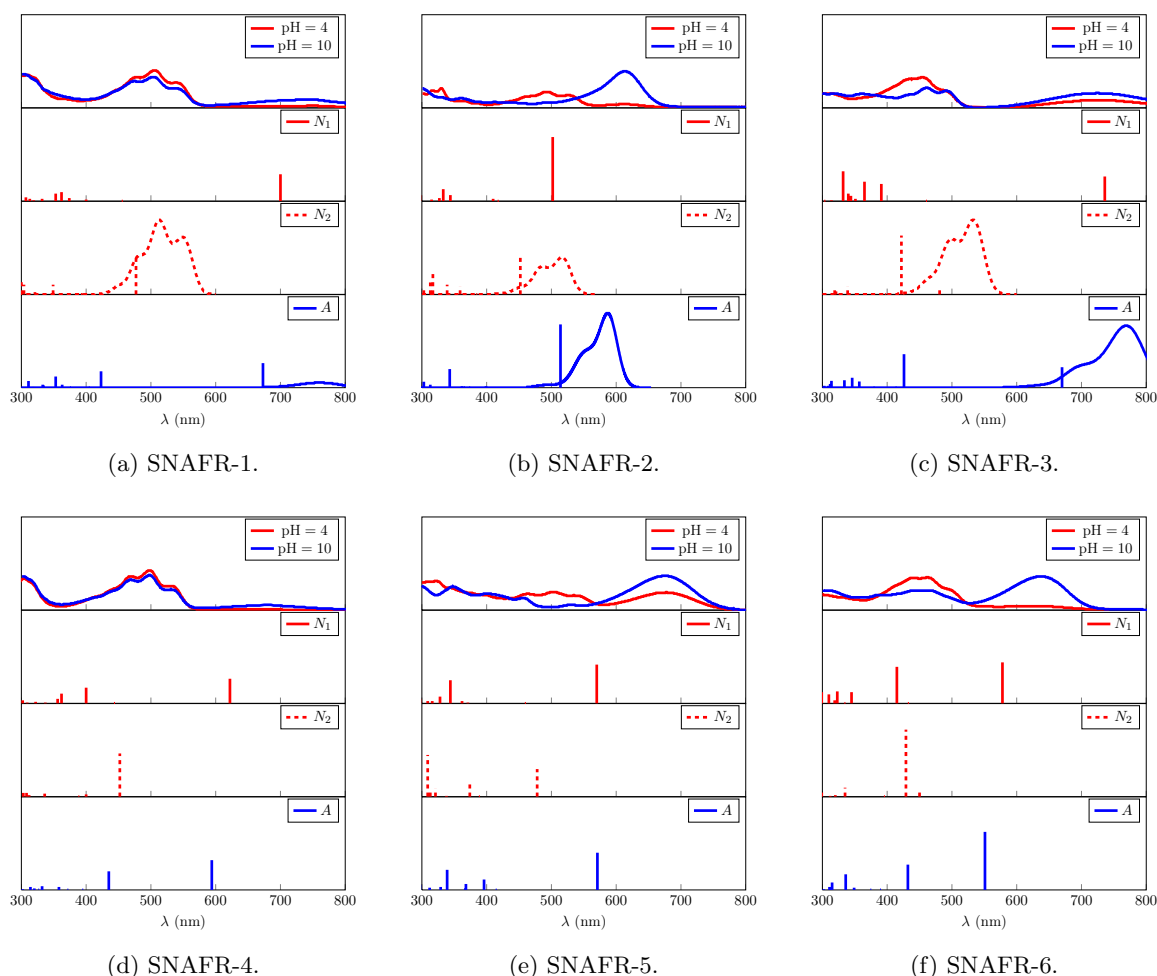


FIGURE 10.3 – Spectres d’absorption UV-visible des six régioisomères du seminaftofluorone (SNAFR). Les spectres expérimentaux acquis à $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 10$ sont représentés dans la partie supérieure de chaque encadré. Les « spectres bâtons » correspondent aux transitions verticales calculées pour chaque espèce. La première bande d’absorption résolue par le calcul des transitions vibrationnelles est schématisée pour les espèces N_2 et A des SNAFR-1, SNAFR-2 et SNAFR-3.

des transitions électroniques verticales ne sera pas capable de résoudre ces massifs. Les transitions vibrationnelles devront donc être prises en compte pour modéliser au mieux la structure de chaque bande.

Les SNAFR-1 (FIG. 10.3a) et SNAFR-4 (FIG. 10.3d), tous deux issus de la lignée seminafto[a]fluorone, présentent à $\text{pH} = 4$ une bande première bande d’absorption de structure complexe au voisinage de 500 nm. Concernant le SNAFR-1, la transition électronique verticale entre l’état fondamental S_0 et le premier état excité singulet S_1 est alors estimée à 700 nm pour le tautomère N_1 , et à 477 nm pour le tautomère N_2 . Dans les deux cas, il s’agit ici d’une excitation de type $\pi \rightarrow \pi^*$ entre l’orbitale basse vacante — centrée sur le squelette benzoxanthène —, et l’orbitale haute occupée — également centrée sur le squelette benzoxanthène — dont les forces d’oscillateur respectives sont estimées à 0,3 et 0,5. Ce premier calcul montre bien la présence du tautomère N_2 en solution, et l’absence du tautomère N_1 , la bande d’absorption expérimentale coïncidant parfaitement avec la transition électronique verticale issue du calcul

réalisé avec N_2 . La prise en compte des transitions vibrationnelles entre l'état fondamental S_0 et le premier état excité singulet S_1 confirme une fois de plus la présence de N_2 . La bande produite laisse également apparaître les trois maxima caractéristiques présents à niveau expérimental. On note que les intensités respectives de ces maxima ne sont pas respectées, mais leur position sur l'échelle des longueurs est en parfaite adéquation avec l'expérience. À $\text{pH} = 10$, la situation évolue et laisse naître au voisinage de 700 nm une première bande d'absorption de très faible intensité. Cette bande est estimée par le calcul TD-DFT à 673 nm grâce à la forme anionique du SNAFR-1. L'ajout de l'énergie vibrationnelle de point zéro décale vers le bleu le maximum d'absorption de la bande simulée. Le calcul des transitions vibrationnelles à partir de cette même forme anionique donne un très bon accord entre théorie et expérience. Concernant le SNAFR-4, des remarques similaires à celles du SNAFR-1 peuvent être faites.

La lignée seminaphto[c]fluorone, ici représentée par les SNAFR-2 (FIG. 10.3b) et SNAFR-5 (FIG. 10.3e), est marquée à $\text{pH} = 4$ par une première bande d'absorption au voisinage de 500 nm. La structure de cette bande est complexe et ressemble fortement à celle obtenue avec les régioisomères de la lignée [a]. L'intensité de la bande d'absorption demeure toutefois moins importante que dans le cas de la lignée [a]. Le spectre du SNAFR-5 présente néanmoins une première bande au voisinage de 700 nm, cependant cette bande semble plutôt provenir de problèmes de contrôle du pH de la solution, plutôt qu'à une excitation électronique liée au tautomère N_2 . Concernant le tautomère N_2 du SNAFR-2, le calcul de la première transition électronique $S_0 \rightarrow S_1$ est à caractère $\pi \rightarrow \pi^*$, et est estimée à 452 nm avec une force d'oscillateur de 0,5. Une erreur de 0,2 eV est toutefois déterminée entre le maximum d'absorption de la bande expérimentale et la position de la transition électronique verticale. La prise en compte de l'énergie vibrationnelle de point zéro corrige la position du maximum d'absorption du massif, et le calcul des transitions vibrationnelles permet de reproduire la structure du massif d'absorption. Ce massif simulé présente ici deux maxima suivis d'un dernier épaulement. Comme dans le cas du SNAFR-1, la structure du massif n'est pas exactement résolue car elle ne respecte pas l'ordre d'intensité des différents maxima. Une fois de plus, le tautomère N_1 n'a pas lieu d'être pris en compte. À $\text{pH} = 10$, une bande d'absorption de forme évasée et centrée sur 614 nm apparaît. Cette bande est simulée par une transition électronique verticale positionnée à 514 nm, à partir de la forme anionique du SNAFR-2. La prise en compte des transitions vibrationnelles corrige quand à elle la position du massif d'absorption, et est dans ce cas assez bien reproduite, présentant comme pour l'expérience, un premier maxima intense, suivi d'un épaulement. Le SNAFR-5 peut être assujéti à des remarques similaires.

À $\text{pH} = 4$, les SNAFR-3 (FIG. 10.3c) et SNAFR-6 (FIG. 10.3f) présentent une nouvelle fois une première bande d'absorption de structure complexe située au voisinage de 500 nm. Cependant, cette première bande d'absorption associée aux composés issus de la lignée seminaphto[b]fluorone est beaucoup moins bien résolue que celle obtenue avec les lignées [a] et [c] des seminaphtofluorones. La TD-DFT positionne cette transition $\pi \rightarrow \pi^*$ à 422 nm avec une force d'oscillateur avoisinant 0,8. Comme précédemment, la position de cette bande d'absorption est corrigée lors de la prise en compte des transitions vibrationnelles, donnant une bonne adéquation entre théorie et expérience. La structure de cette bande est quant à elle très similaire à celle simulée grâce à la structure du tautomère N_2 du SNAFR-2, et les mêmes remarques en découlent. La tautomère N_1 est à nouveau écarté du modèle, sa première transition électronique verticale étant beaucoup trop décalée vers le bleu. Concernant la forme anionique, une bande assez large apparaît à nouveau au voisinage de 700 nm lors de l'acquisition expérimentale. Cette bande de faible intensité, se matérialisant sous la forme d'une gaussienne extrêmement élargie, est simulée à 670 nm avec une force d'oscillateur de 0,3. La prise en compte des transitions vibrationnelles permet de retrouver cette forme de bande élargie. Une fois de plus, des remarques similaires

peuvent être faites au sujet du SNAFR-6.

Au regard de tout cela, chaque bande du spectre UV-visible a été attribuée pour les différentes valeurs de pH. La seule prise en compte du tautomère N_2 est capable de décrire les spectres acquis à pH = 4, tandis que la seule forme anionique A peut décrire les spectres acquis à pH = 10. Les principaux modes de couplage à l'origine de la structure de la bande d'absorption, que ce soit pour N_2 ou A , sont issus des vibrations à 50 et 150 cm^{-1} . Ces deux modes de vibrations sont principalement caractérisés par une torsion du substituant phényl, ainsi qu'une distorsion hors du plan du squelette benzoxanthène de la molécule. La nature de ces modes de vibrations n'est pas anodine, l'orbitale basse vacante de chacun de ces systèmes étant principalement localisée sur les parties soumises à ces mêmes vibrations.

10.3 Couplage vibronique en émission

Afin d'aborder le processus d'émission, une bonne connaissance des états excités de chaque SNAFR est nécessaire. L'état fondamental des composés étudiés étant de type S_0 , et le premier état excité de type S_1 , il est raisonnable de travailler selon la loi de Kasha [235]. Cette loi stipule qu'après l'absorption d'un photon par une molécule dans son état fondamental, et le peuplement résultant des états excités, l'émission radiative qui s'ensuit se fait depuis l'état excité de plus basse énergie. En ce sens, le premier état excité sera plus particulièrement étudié, notamment la distribution des différentes espèces à l'état S_1 .

10.3.1 Étude thermodynamique du premier état excité

L'étude thermodynamique du premier état excité singulet S_1 permet d'estimer les domaines de prédominance fonction du pH, des différentes espèces liées à chaque régioisomère du SNAFR. En raison de la quantité infinitésimale de tautomère N_1 présent en solution à l'état fondamental (TAB. 10.1), il est raisonnable de supposer que la probabilité de peupler le premier état excité de cette espèce est quasiment nulle. En conséquence, le rôle joué par le tautomère N_1 lors du processus de fluorescence sera négligeable, et sera négligé dans ce paragraphe. Seules l'espèce neutre N_2 , et l'espèce anionique A seront donc considérées.

De même qu'à l'état fondamental, les géométries des douze espèces sont optimisées avec la fonctionnelle PBE0 [49] et la base double- ζ 6-31+(d,p), grâce à la suite logicielle Gaussian'09 [103]. Ces optimisations se réalisent en présence d'un modèle de solvant implicite type PCM (§4), dont la constante diélectrique est égale à celle du DMSO. On note que par différence avec un simple point d'énergie TD-DFT, le solvant est gardé à l'équilibre lors de l'optimisation de géométrie du premier état excité. On considère en effet que la phase de relaxation de l'état excité s'effectue sur une échelle de temps beaucoup plus longue que celle de l'absorption d'un photon. Le solvant a par conséquent le temps de se réorganiser et de se mettre à l'équilibre autour du soluté durant la phase de relaxation (§4). Un calcul de fréquences à l'état excité est par la suite mené sur certaines espèces. Les coûts en terme de temps et de ressources de calcul nécessaires à cette tâche étant extrêmement onéreux, ce calcul sera seul mené sur les espèces N_2 et A des régioisomères SNAFR-1, SNAFR-2 et SNAFR-3. Il permettra ainsi d'accéder aux valeurs d'enthalpies libres à température ambiante et à l'état excité, de ces différentes espèces.

Les valeurs de pKa à l'état excité, noté $\text{pKa}_{N_2}^{*,i}$ de ces trois régioisomères SNAFR- $i_{i \in [1,3]}$ sont à ce point calculées selon la relation :

$$\text{pKa}_{N_2}^{*,i} = \frac{1}{RT \ln(10)} \left[G_A^{*,i} + G_{H^+} - G_{N_2}^{*,i} \right] \quad (10.5)$$

où R représente la constante des gaz parfaits et T la température fixée à l'ambiante. Les termes d'enthalpie libre à température ambiante du tautomère N_2 et de la forme anionique A (10.5), sont obtenus à partir du calcul en solvant, tandis que la valeur de l'enthalpie libre du proton G_{H^+} solvato par le DMSO³ est issue de l'expérience.

	SNAFR-1	SNAFR-2	SNAFR-3	SNAFR-4	SNAFR-5	SNAFR-6
$pK_{N_2}^{*,i}$	-4,5	2,9	-4,2	–	–	–
$pK_{abs,N_2}^{*,i}$	-6,0	2,1	-4,6	-1,9	2,2	-1,0
$pK_{emi,N_2}^{*,i}$	-5,6	4,1	-3,4	-1,3	2,5	0,1

TABLE 10.2 – Propriétés thermodynamiques à l'état excité, des six régioisomères du SNAFR. Tous les calculs sont effectués grâce à la fonctionnelle PBE0 et à la base double- ζ 6-31+(p, d).

Par différence avec l'état fondamental (TAB. 10.1), les résultats relatifs au premier état excité (TAB. 10.2) montrent d'eux mêmes l'augmentation de l'acidité des groupements hydroxy, et donc le décroissement des valeurs de pK_a^* . D'un point de vue géométrique, cette augmentation de l'acidité se traduit principalement par une diminution de la distance de liaison entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène du groupement hydroxy, ainsi que de l'augmentation de la distance de la double liaison entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène du groupement énone. Les valeurs calculées de pK_a^* montrent que les seminaphtofluorones de type [a] et de type [b] semblent beaucoup plus acides à l'état excité que ceux appartenant à la lignée de type [c]. On s'attend à retrouver les mêmes observations pour les SNAFR- $i_{i \in [4,6]}$.

N'étant en possession des enthalpies libres à l'état excité des espèces relatives aux régioisomères SNAFR-4, SNAFR-5 et SNAFR-6, il est tout de même possible d'estimer leurs valeurs de pK_a^* en se basant sur l'équation de Förster [236, 237]. Cette dernière permet d'accéder à cette donnée par la seule connaissance du pK_a de l'état fondamental, ainsi que des énergies d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$, ou d'émission $S_1 \rightarrow S_0$, de l'espèce neutre N_2 et de l'espèce anionique A . Elle s'écrit telle que :

$$pK_{N_2}^{*,i} = pK_{N_2}^i - \frac{hc}{RT \ln(10)} \Delta\omega_{A-N_2} \quad (10.6)$$

où h représente la constante de Planck, et c la célérité de la lumière dans le vide. La grandeur $\Delta\omega_{A-N_2}$ représente quant à elle la différence :

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{A-N_2} &\equiv \Delta\omega_{A-N_2}^{abs} \\ &= \omega_A^{S_0 \rightarrow S_1} - \omega_{N_2}^{S_0 \rightarrow S_1} \end{aligned} \quad (10.7)$$

avec $\omega_A^{S_0 \rightarrow S_1}$ et $\omega_{N_2}^{S_0 \rightarrow S_1}$ les énergies de transition électronique verticale entre l'état S_0 et l'état S_1 , des espèces A et N_2 . De la même façon, cette grandeur peut se calculer avec des données issues d'un calcul d'émission :

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{A-N_2} &\equiv \Delta\omega_{A-N_2}^{emi} \\ &= \omega_A^{S_1 \rightarrow S_0} - \omega_{N_2}^{S_1 \rightarrow S_0} \end{aligned} \quad (10.8)$$

avec $\omega_A^{S_1 \rightarrow S_0}$ et $\omega_{N_2}^{S_1 \rightarrow S_0}$ les énergies de transition électronique verticale entre l'état S_1 et l'état S_0 , des espèces A et N_2 .

3. $G_{H^+} = 274,9 \text{ kcal mol}^{-1}$

L'écart observé (TAB. 10.2) entre les pKa*s calculés à partir des données d'absorption et d'émission (10.6) n'excède pas deux unités — cas du SNAFR-2 —. Pour la plupart des régioisomères, l'erreur est faible et se révèle de l'ordre de 0,5 unité. L'ensemble de ces erreurs peut être attribué au fait que l'on ne considère par la transition vibrationnelle entre le niveau vibrationnel zéro de l'état fondamental, et le niveau vibrationnel zéro du premier état excité, mais plutôt la transition électronique verticale $S_0 \rightarrow S_1$. Comme le mentionnait déjà le paragraphe 10.2.2, la prise en compte de l'énergie vibrationnelle de point zéro pourrait tendre à affiner les résultats. L'accord avec les pKa*s calculés à partir des enthalpies libres (10.5) est plutôt bon. L'équation de Förster est donc un bon moyen de se donner une idée du pKa*s d'un couple acide-base. Comme il l'avait été suggéré, les pKa*s des régioisomères de type [a] évoluent de façon similaire. Il en va de même pour ceux issus du type [b], ou du type [c]. La tendance à la décroissance des valeurs de pKas du premier état excité se confirme également.

Ces données relatives à l'équilibre acide-base du premier état excité, montrent que pour des valeurs de pH telles que celles utilisées pour réaliser l'acquisition des spectres d'absorption — pH = 4 ou pH = 10 —, seule l'espèce anionique A prédomine largement sur l'espèce neutre. Dans le cas où le temps de vie de l'espèce neutre N_2 est suffisamment long pour que l'équilibre puisse s'établir, seule l'espèce anionique sera capable d'émettre un photon. Dans le cas contraire, les deux espèces N_2 et A seront chacune capable d'émettre un photon lors du processus de désexcitation $S_1 \rightarrow S_0$.

10.3.2 Propriétés d'émission

L'étude de prédominance des espèces au premier état excité étant achevée, le processus de fluorescence relatif aux six régioisomères du SNAFR est à présent analysé. On se focalise dans un premier temps sur les spectres d'émission expérimentaux [232]. Ces derniers sont acquis pour les SNAFR- $i_{i \in [1,6]} - \{3\}$, dans une solution de DMSO dont le pH est fixé par un tampon phosphate à pH = 4, pH = 5,5 ou pH = 10 (FIG. 10.4). À pH = 4, les SNAFR-1 et SNAFR-2 présentent une bande de fluorescence dont la structure est complexe, et marquée par les transitions vibrationnelles. Dans les deux cas, ces bandes sont positionnées au voisinage de la position 600 nm, et présentent un épaulement suivi de deux maxima bien marqués. À pH = 10, ces deux composés présentent chacun une nouvelle bande d'émission, cette fois centrée sur la position 750 nm pour le SNAFR-1, et sur la position 700 nm pour le SNAFR-2. La structure de ces deux bandes est beaucoup moins résolue que les précédentes. Elles sont marquées par un premier épaulement, suivi d'un seul et unique maxima. À pH = 4 et à pH = 10, on note donc la présence de deux bandes d'émission dont les positions sur l'échelle des longueurs d'ondes sont bien distinctes, preuve de la présence de l'espèce neutre N_2 , et de l'espèce anionique A à l'état excité. Ces résultats montrent que le processus d'émission est donc beaucoup plus rapide que l'équilibre acide-base. Les spectres expérimentaux d'émission des SNAFR-4, SNAFR-5, et SNAFR-6, acquis à pH = 5,5 et à pH = 10 possèdent des caractéristiques similaires à ceux décrits précédemment.

Du point de vue de la théorie, les données relatives à la spectroscopie de fluorescence s'obtiennent après relaxation à l'état excité de la géométrie du composé en question. Cette relaxation s'effectue par TD-DFT grâce à la fonctionnelle hybride PBE0 [49], et la base double- ζ 6-31+(d, p). Comme décrit précédemment (§10.3.1), les effets de solvant sont inclus par l'intermédiaire d'un *continuum* polarisable, et la constante diélectrique est prise comme étant égale à celle du solvant DMSO. La géométrie de l'état excité considéré étant optimisée, un point d'énergie TD-DFT suivant la même méthode permettra d'accéder à la transition électronique verticale de fluorescence. Dans le cas présent, et en accord avec la loi de Kasha [235], seule la

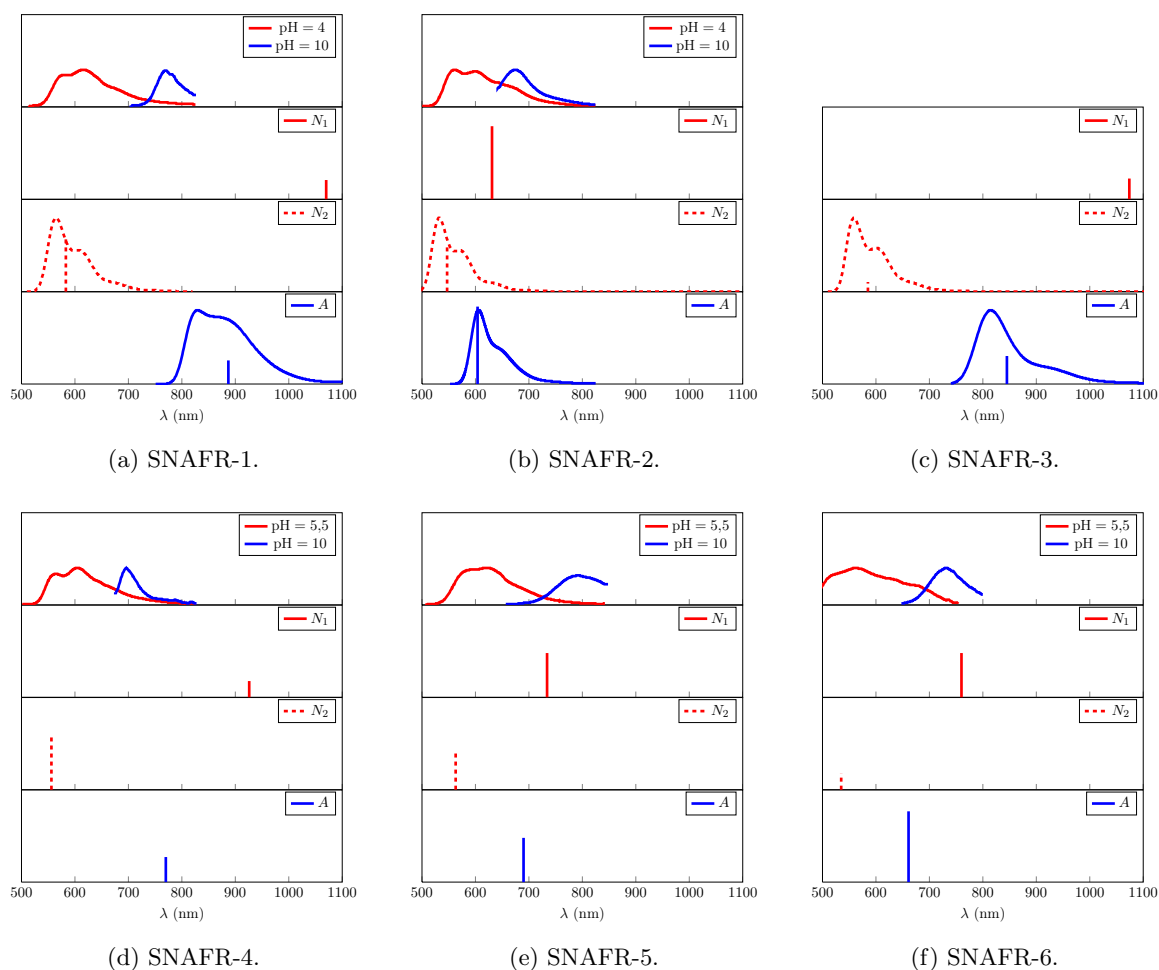


FIGURE 10.4 – Spectres d'émission des six régioisomères du seminaphtofluorone (SNAFR). Les spectres expérimentaux acquis à pH = 4, pH = 5,5 ou pH = 10 sont représentés dans la partie supérieure de chaque encadré. Les « spectres bâtons » correspondent aux transitions verticales entre le premier état excité S_1 , et l'état fondamental S_0 , et sont calculés pour chaque espèce. La première bande d'émission résolue par le calcul des transitions vibrationnelles est schématisée pour les espèces N_2 et A des SNAFR-1, SNAFR-2 et SNAFR-3.

géométrie du premier état excité de chaque régioisomère est relaxée. Ce dernier donnera accès à la seule désexcitation $S_1 \rightarrow S_0$. Ce protocole est appliqué aux dix-huit espèces considérées. Pour les espèces N_2 et A des SNAFR-1, SNAFR-2 et SNAFR-3, les fréquences du premier état excité sont par la suite calculées avec la même association fonctionnelle–base. Après traitement, et en suivant la méthode décrite au paragraphe 9.2.1, ces calculs donnent également accès aux transitions vibrationnelles entre le premier état excité singulet S_1 , et l'état fondamental S_0 . En outre, cette étape coûteuse en temps et en ressources informatiques, permet de résoudre la structure des différentes bandes d'émission.

Ce protocole est donc appliqué aux SNAFR-1 (FIG. 10.4a) et SNAFR-4 (FIG. 10.4d), tous deux appartenant à la lignée [a] du semiphatofluorone. Concernant l'espèce N_1 relative au SNAFR-1, la désexcitation $S_1 \rightarrow S_0$ correspond à une transition électronique verticale entre l'orbitale basse vacante — type π^* , vers l'orbitale haute occupée — type π —. Elle est estimée

à 1070 nm avec une force d'oscillateur de 0,3. Cette transition est bien éloignée, sur l'échelle des longueurs d'ondes, de ce que l'on obtient expérimentalement, montrant une fois de plus l'absence du tautomère N_1 en solution. Le tautomère N_2 du SNAFR-1 donne quant à lui de bien meilleurs résultats. Il affiche une transition électronique verticale de type $\pi^* \rightarrow \pi$ positionnée à 583 nm, et de force d'oscillateur 0,7. Cette information corrobore très bien l'expérience. La prise en compte des transitions vibrationnelles donnant lieu à la bande d'émission, affine le positionnement de la bande, et laisse apparaître le faible épaulement, suivi des deux maxima caractéristiques. Par différence avec l'expérience, le premier maximum est moins intense que le second, erreur probablement due à la fonctionnelle. Du point de vue de l'anion, la transition électronique verticale est estimée à 887 nm avec une force d'oscillateur de 0,3. Le décalage observé entre théorie et expérience est de l'ordre de 0,2 eV, sachant que par comparaison directe avec l'expérience, le calcul donne des résultats décalés vers le bleu. Les transitions vibrationnelles obtenues à partir de la géométrie de l'anion, n'améliorent pas les résultats, mais permettent de retrouver la forme de la bande d'émission. L'épaulement demeure toutefois plus marqué dans le cas de la théorie, plutôt que dans le cas de l'expérience. Des observations similaires peuvent être faites au sujet du SNAFR-4. On note toutefois qu'à partir de la structure de l'anion, la transition électronique verticale est estimée à 770 nm, alors que le maximum d'émission expérimental est détecté à 700 nm. L'erreur introduite par le calcul est cette fois-ci moins importante que dans le cas du A-SNAFR-1

Appliqué aux régioisomères de la lignée [c], à savoir le SNAFR-2 (FIG. 10.4b) et le SNAFR-5 (FIG. 10.4e), ce protocole permet également d'attribuer les deux massifs d'émission expérimentaux aux différentes espèces. La structure du tautomère N_1 du SNAFR-2 permet d'aboutir à une transition électronique verticale positionnée à 631 nm. Cette transition est beaucoup mieux positionnée sur l'échelle des longueurs d'ondes, et pourrait avoir un impact sur le massif d'émission. Toutefois, en raison de la forme de la bande d'émission acquise à pH = 4, l'impact de ce tautomère sur le spectre d'émission semble négligeable. L'investigation portée sur N_2 -SNAFR-2 confirme cette argumentation. Ce dernier donne à son tour une transition électronique verticale, de type $\pi^* \rightarrow \pi$ beaucoup plus centrée sur le massif expérimental, et calculée à 547 nm. La résolution de la structure de la bande par l'intervention des transitions vibrationnelles, permet également d'aboutir à un schéma très similaire à celui obtenu expérimentalement. Le nombre de maxima de la bande modèle est respecté, tandis que le premier maxima est simulé moins intensément que le second. Ces informations corroborent très bien l'expérience. On note toutefois une intensité trop faible du premier épaulement et du maximum suivant. La structure de l'anion du SNAFR-2 donne une transition électronique verticale positionnée à 604 nm, et une force d'oscillateur estimée à 1,0. Le maximum du massif d'émission expérimental est ici déterminé à 675 nm, soit une erreur de 0,2 eV. Cette erreur est similaire à celle constatée pour la forme anionique du SNAFR-1. La résolution de la structure de la bande grâce aux transitions vibrationnelles corrobore très bien l'expérience. Cette fois encore, des résultats similaires sont observés pour le SNAFR-2 et le SNAFR-5.

Les SNAFR-3 (FIG. 10.4c) et SNAFR-6 (FIG. 10.4f) sont à présent examinés. Ne possédant aucune donnée expérimentale pour le SNAFR-3, les résultats discutés seront ceux du SNAFR-6. Le tautomère N_1 du SNAFR-6 donne à nouveau une transition électronique verticale beaucoup trop éloignée de l'expérience, et simulée à 760 nm au lieu de 590 nm. Le tautomère N_2 donne des résultats beaucoup plus raisonnables, et permet d'estimer la transition électronique verticale à 535 nm. Aucune structure de bande n'est ici disponible, cependant en faisant l'hypothèse que les transitions vibrationnelles calculées à partir de l'espèce neutre N_2 du SNAFR-3 soient similaires à celles que l'on pourrait obtenir grâce au SNAFR-6, alors les résultats semblent cohérents. La structure de la forme anionique du SNAFR-6 donne accès à une transition électronique verticale

positionnée à 661 nm, et dont la force d'oscillateur est égale à 1,0. Le maximum d'émission expérimental est quant à lui déterminé à 730 nm, soit une erreur légèrement inférieure à 0,2 eV. On s'attend à obtenir des résultats similaires pour le SNAFR-3, cependant en absence de données expérimentales, aucun argument ne peut être avancé.

L'ensemble de ces résultats confirme que seul le tautomère N_2 joue un rôle dans le processus de fluorescence, laissant à l'écart le tautomère N_1 . Grâce aux données expérimentales concernant l'émission, on remarque que l'équilibre acide-base à l'état excité qui avait été envisagé au paragraphe 10.3.1, ne se produit pas. Les espèces N_2 et A donnent de façon similaire des spectres en émission assez différents, et chacun marqué par un premier épaulement suivi de deux maxima bien distincts, ou bien marqué par un épaulement suivi d'un maximum. Toutes ces propriétés ainsi résolues à l'aide de la théorie, confirment les propriétés spectroscopiques exceptionnelles d'une telle famille de composés.

Conclusion générale

Souvent connotée par l'étiquette fondamentale, la chimie théorique peine fréquemment à séduire certains expérimentateurs, sceptiques quant aux compétences de cette science à s'appliquer au monde de l'industrie. S'opposant à toute idée reçue, Sanofi Chimie, sous l'initiative du Docteur Bertrand Castro et de ses collaborateurs, se lança dans l'aventure, initiant l'industrie pharmaceutique à la chimie théorique avec un projet prenant la forme d'une thèse dont le sujet s'intitule : simulation *ab initio* de spectres UV-visibles. À travers ce titre évocateur de multiples perspectives, ces recherches se focalisent essentiellement sur des approches mêlant à la fois la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), et son pendant pour les états excités, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendant du Temps (TD-DFT). Ces deux approches sont ainsi appliquées en vue de modéliser les propriétés d'absorption UV-visible de systèmes issus du monde de la chimie organique fine et de la chimie pharmaceutique. De la fiabilité à la robustesse, tout en s'attardant sur la précision, plusieurs protocoles basés sur la DFT et la TD-DFT sont élaborés afin de mettre en lumière des points clés et autres méthodes, d'une grande utilité pour l'industrie et pour le monde de la recherche.

De telles études ne pourraient être menées sans la connaissance et la compréhension des approches quantiques basées sur la densité électronique. Quelques uns des rouages de la DFT sont ainsi abordés, montrant à la fois les fondements théoriques solides d'une telle approche, de même que les différentes approximations apportées par les différentes familles de fonctionnelles de la densité. Cette dernière notion, particulièrement importante pour les acteurs et les utilisateurs d'une telle théorie, implique à la fois la maîtrise de la chimie du système étudié, ainsi que des mécanismes mis au point pour les modéliser. L'intérêt du choix de la fonctionnelle de la densité est donc révélé comme étant un paramètre décisif à la précision des résultats attendus lors de la simulation des propriétés de l'état fondamental du système étudié. L'objectif principal de ces recherches étant centré sur le phénomène d'absorption, l'extension de la DFT à la DFT dépendant du temps est également abordée. L'étude des fondements de la TD-DFT, théorie donnant accès aux propriétés des états excités, permet à nouveau de mettre en avant l'intérêt de la fonctionnelle de densité utilisée, paramètre clé régissant la précision des résultats attendus. La TD-DFT donne ainsi accès aux transitions électroniques entre l'état fondamental, et les différents niveaux excités d'ordre plus élevés, informations nécessaires à la compréhension de la photochimie du système, mais non suffisantes pour être directement comparées à un spectre d'absorption UV-visible expérimental. Pour cette raison, la résolution des spectres d'absorption est alors étudiée à travers le couplage vibronique, couplage entre le système électronique suivant l'approximation de Born-Oppenheimer, et le système vibrationnel dans cette même approximation, donnant alors accès à des bandes d'absorption d'aspect similaire à celles obtenues par l'intermédiaire de l'expérience. La modélisation de spectres UV-visibles ne saurait être abordée sans la prise en compte des effets de solvant, effets omniprésents dans la plupart des exemples de spectroscopie d'absorption expérimentale. Quelques aspects du modèles du *continuum* polarisable seront alors disséqués, mettant en avant l'intérêt d'un tel modèle pour la simulation de spectres UV-visibles.

Outre ces rappels théoriques nécessaires à la bonne maîtrise des modèles développés, la construction d'un spectre de bandes UV-visibles à partir des transitions électroniques verticales issues de calculs TD-DFT a été dans un premier temps abordée. En s'appuyant sur l'expérience, des bandes modèles, chacune centrée sur les transitions électroniques verticales, sont ajustées afin de ressembler au mieux aux résultats expérimentaux. Ce modèle alliant à la fois théorie et expérience est une première étape capable d'apporter des résultats de qualité, et dépendant directement de la fonctionnelle de la densité utilisée. Des informations précieuses telles que les largeurs à mi-hauteur des bandes d'absorption sont à l'origine de la simulation des coefficients d'absorption molaire, première étape vers la quantification d'espèces. Ce modèle ne peut cependant être fiable, sans l'utilisation de fonctionnelles de la densité à même de reproduire au mieux les propriétés à l'état fondamental et à l'état excité de systèmes chimiques traités. En ce sens, de nouvelles fonctionnelles d'échange et corrélation basées sur l'approximation des gradients généralisées (GGA) sont également développées. Principalement opérées sur la partie d'échange, ces développements se focalisent sur la connexion sur l'espace des gradients réduits, entre deux fonctionnelles. Cette connexion permet ainsi de réunir une partie d'échange particulièrement performante dans la région de covalence — faibles valeurs de gradients réduits de la densité —, avec une nouvelle partie d'échange efficace lors de l'estimation des énergies d'interactions non covalentes — grandes valeurs de gradients réduits de la densité —. Elle permet ainsi de créer des fonctionnelles GGA possédant des comportements adéquats sur l'espace des gradients réduits. L'hybridation de ce type de fonctionnelles annonce des performances équivalentes à celles des hybrides globales classiques type PBE0, un point de départ important au succès espéré de ces fonctionnelles lors de leur utilisation pour l'estimation des transitions électroniques verticales. Un point complémentaire est également accordé aux fonctionnelles d'échange et corrélation suivant l'approximation double hybride. Ces dernières abordent le dernier échelon de l'échelle de classification définie par Perdew, en incluant à l'énergie d'échange et corrélation une dépendance des orbitales Kohn-Sham occupées et non-occupées. Suivant ces considérations, deux nouvelles fonctionnelles de la densité sont mises au jour. La première, paramétrée et baptisée xDH-PBE0 excelle de par ses performances. La seconde, sans paramètre et construite sur le formalisme de la connexion adiabatique, est nommée PBE0-DH, et présente également des performances exceptionnelles.

L'application de ces modèles développés à des exemples concrets de l'industrie et de la recherche, est une étape supplémentaire faisant partie de la validation des protocoles mis au jour. En ce sens, le modèle de construction de spectres UV-visibles basé sur l'ajustement des largeurs à mi-hauteur sur des données expérimentales, est exploité et appliqué à la simulation de facteurs de réponse UV-visible. Cette étape vers la quantification d'espèces est ainsi appliquée sur des impuretés et intermédiaires de synthèse du Rimonabant, montrant la fiabilité de la méthode par comparaison directe avec l'expérience. Cette méthode fait toutefois toujours appel à l'expérience. Le fait de s'en défaire devient également possible lorsque l'on s'attache au couplage vibronique. Ce dernier est utilisé suivant l'approximation de Franck-Condon afin de construire *ab initio* les bandes d'absorption UV-visible de plusieurs dérivés de l'anthraquinone. Le choix d'une base de fonctions gaussiennes est effectué selon un compromis entre le temps mis pour effectuer cette opération et la qualité des résultats obtenus. Une fonctionnelle de la densité particulièrement efficace pour ce type de travail est également mise au jour, démontrant toutes ses qualités sur de multiples exemples. À cela s'ajoute l'application de cette méthode à un exemple complexe de la littérature : les dérivés de la famille seminaphtofluorone. Entre autres utilisés comme sonde pHmétrique pour le vivant, ces composés pouvant chacun se décliner sous trois formes — deux formes tautomères neutres et une forme anionique —, possèdent une première bande d'absorption dont la structure est complexe. L'étude thermodynamique de l'état fondamental grâce à la

DFT a permis d'attribuer les domaines de prédominance de chaque espèce suivant leur stabilité, ainsi que le pH de la solution. Il en résulte ainsi l'attribution des spectres UV-visibles à chaque espèce ainsi qu'une résolution de la première bande d'absorption grâce à des calculs faisant intervenir le couplage vibronique. Des opérations similaires sont également menées à l'état excité, mettant en évidence la capacité de la méthode utilisée pour résoudre la structure complexe des spectres de fluorescence.

Tous ces arguments font de la théorie, un allié incontestable de l'expérience, donnant des explications concrètes, sur des échelles de temps courtes, à des résultats expérimentaux parfois difficiles à interpréter.

Annexe

Annexe A

Échange PBEtrans – corrélation revTCA

Sommaire

A.1 Connexion entre les échanges revPBE et PBE	151
A.1.1 Influence du paramètre β	151
A.1.2 Analyse des performances	151
A.1.3 Modèle d'hybridation	152

A.1 Connexion entre les échanges revPBE et PBE

Suivant la même démarche que celle empruntée au paragraphe 6.5, les propriétés des fonctionnelles d'échanges GRAC revPBE \rightarrow PBE et PBEtrans sont analysées en utilisant la fonctionnelle de corrélation revTCA [55].

A.1.1 Influence du paramètre β

Concernant l'influence du paramètre β (FIG. A.1), c'est-à-dire l'influence de la position de la zone de passage sur l'espace des gradients réduits de la densité électronique (6.5), les mêmes conclusions qu'au paragraphe 6.5.2 peuvent être tirées. Le passage de la fonctionnelle de corrélation PBE à revTCA ne joue donc pas un rôle important pour la détermination du paramètre β . De façon à ce que la fonctionnelle d'échange revPBE [55] soit à même de donner de bonnes performances dans la région de covalence, et que la fonctionnelle d'échange PBE [35] soit à même de donner de bonnes performances dans la région de non-covalence, alors un bon compromis sur la valeur de β est 19. Ces observations sont également valables pour la fonctionnelle d'échange PBEtrans.

A.1.2 Analyse des performances

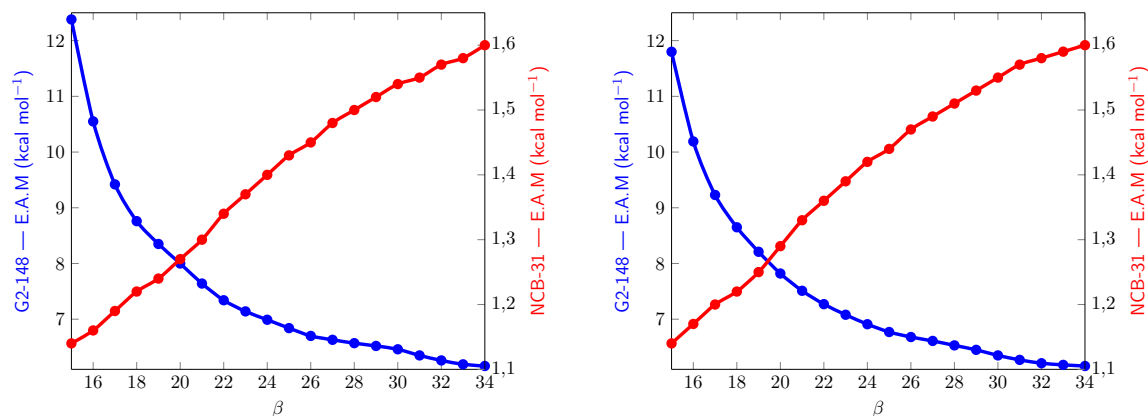
Le passage de la corrélation PBE à la corrélation revTCA joue par contre un rôle sur les performances. Même si la connexion par gradient régulé permet de donner des performances meilleures voire intermédiaires par comparaison avec celles obtenues avec les échanges revPBE ou PBE (TAB. A.1), les résultats obtenus avec la corrélation revTCA sur les bases de données G2-148 [43, 125, 126], NCB-31 [127], HB-10 [128] ou DBH-24 [129, 130] sont globalement moins bons que ceux obtenus avec la corrélation PBE.

	G2-148		NCB-31		HB-10		DBH-24	
	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>	E.A.M	<i>max.</i>
revPBE	5,9	-31,3	1,8	6,5	1,1	1,7	6,9	14,3
revPBE → PBE	8,4	30,8	1,2	5,2	0,5	0,9	7,6	15,5
PBEtrans	8,2	30,6	1,3	5,2	0,5	0,8	7,5	15,7
PBE	20,7	55,9	1,1	4,3	0,7	2,6	8,5	18,2

TABLE A.1 – Erreurs absolues moyennes (E.A.M) et erreurs maximales (*max.*) calculées à partir des bases de données G2-148, NCB-31, HB-10 et DBH-24, avec la corrélation revTCA. Les paramètres α et β sont respectivement fixés à 1 et 19. Les erreurs sont exprimées en kcal mol⁻¹.

A.1.3 Modèle d’hybridation

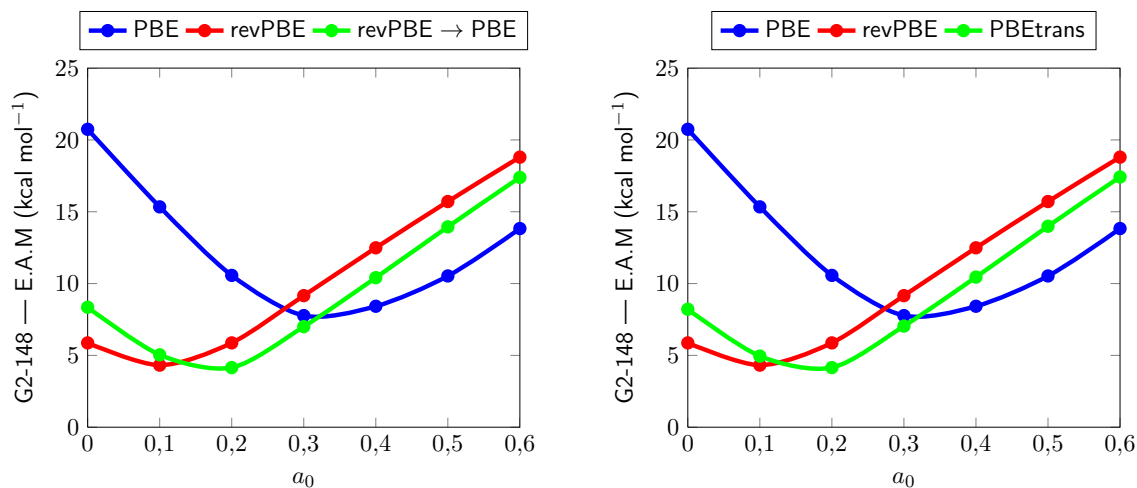
Suivant le modèle de l’hybride sans paramètre (6.24) en utilisant la fonctionnelle de corrélation revTCA, l’étude (FIG. A.2) de l’influence du paramètre a_0 sur la base de données d’énergies d’atomisation montre cette fois-ci que l’hybridation permet d’améliorer les performances de l’hybride GRAC revPBE → PBE ou de PBEtrans, par comparaison avec les hybrides fondées sur les échanges revPBE ou PBE, lorsque a_0 balaie l’intervalle 0,22 à 0,25. Les performances ne sont toutefois pas améliorées par comparaison avec l’hybride PBE0 [49].



(a) Performances du GRAC revPBE \rightarrow PBE.

(b) Performances de PBETrans.

FIGURE A.1 – Influence du paramètre β sur les performances des fonctionnelles d'échange type GRAC revPBE \rightarrow PBE et PBETrans. Les erreurs absolues moyennes (E.A.M) sont exprimées en kcal mol⁻¹. Les calculs sont effectués avec la fonctionnelle de corrélation revTCA. Le paramètre α est fixé à l'unité.



(a) Hybride du GRAC revPBE \rightarrow PBE.

(b) Hybride de PBETrans.

FIGURE A.2 – Influence de la quantité a_0 d'échange Hartree-Fock introduite lors de l'hybridation des fonctionnelles connectées, sur les performances calculées à partir de la base de données G2-148. L'erreur absolue moyenne est exprimée en kcal mol⁻¹. La corrélation employée lors du calcul est revTCA.

Glossaire

- ANSM** : Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des Produits de Santé
- AQ** : Squelette AnthraQuinone
- B2PLYP** : Fonctionnelle double hybride à deux paramètres, basée sur l'échange B88 et la corrélation LYP
- B3LYP** : Fonctionnelle hybride à trois paramètres, basée sur l'échange B88 et la corrélation LYP
- BV** : Orbitale Basse Vacante
- CBS** : Méthode d'extrapolation Complete Basis Set
- CCSD(T)** : Théorie Coupled Cluster Singlet Doublet Triplet
- CIE** : Commission Internationale de l'Éclairage
- DFT** : Density Functional Theory
- DFT-D** : Density Functional Theory with empirical Dispersion
- DMSO** : Diméthylsulfoxyde
- DS1DH** : Density-Scaled one parameter Double Hybrid
- FC** : Approximation de Franck-Condon
- FDA** : Food and Drug Administration
- GGA** : Generalized Gradient Approximation
- GRAC** : Gradient-Regulated Connexion
- GTO** : Gaussian Type Orbital
- HF** : Théorie Hartree-Fock
- HO** : Orbitale Haute Occupée
- HPLC** : High Performance Liquid Chromatography
- INSEE** : Institut National de la Statistique et des Études Économiques
- KS** : Méthode Kohn-Sham
- LC** : Long-Range Correction
- LCAO** : Linear Combination of Atomic Orbitals
- LDA** : Local Density Approximation
- LS1DH** : Linear-Scaled one parameter Double Hybrid
- LSDA** : Local Spin Density Approximation
- LYP** : Fonctionnelle de corrélation Lee-Yang-Parr
- MP** : Théorie des perturbations Møller-Plesset
- OEP** : Méthode Optimized Effective Potential
- OS** : Opposite Spin
- PBE** : Fonctionnelle d'échange et de corrélation Perdew-Burke-Ernzerhof
- PBE0** : Fonctionnelle hybride sans paramètre, construite à partir de l'échange et la corrélation PBE
- PBE0-DH** : Fonctionnelle double hybride sans paramètre, basée sur l'échange et la corrélation PBE
- PCM** : Polarizable Continuum Model
- RC** : Fonctionnelle locale de corrélation Ragot-Cortona
- RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire
- RPA** : Méthode Random-Phase Approximation
- S** : Fonctionnelle d'échange de Slater
- SCF** : Self-Consistent Field
- SCRFF** : Self-Consistent Reaction Field
- SNAFR** : SemiNaphtoFluoRone
- STO** : Slater Type Orbital
- TCA** : Fonctionnelle de corrélation Tognetti-Cortona-Adamo
- TD-DFT** : Time Dependent Density Functional Theory

UV : Ultraviolet

VWN : Fonctionnelle de corrélation Vosko–Wilk–Nusair

XYG3 : Fonctionnelle double hybride non autocoherente à trois paramètres, basée sur l'échange B88 et la corrélation LYP

ZINDO : Méthode Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap

Bibliographie

- [1] R. NOYORI : **Asymmetric catalysis by chiral metal-complexes**. *CHEMTECH*, 22(6):360–367, 1992.
- [2] J. CLAYDEN, N. GREEVES, S. WARREN et P. WOTHERS : *Chimie organique*. De Boeck Supérieur, Paris, 2002.
- [3] C. J. COOKSEY : **Indigo: an annotated bibliography**. *Biotechnic & Histochemistry*, 82(2):105–125, 2007.
- [4] C. J. COOKSEY : **An annotated bibliography of recent significant publications on indigo and related compounds**. *Biotechnic & Histochemistry*, 82(2):105–125, 2012.
- [5] M. SEQUIN-FREY : **The chemistry of plant and animal dyes**. *Journal of Chemical Education*, 58(4):301, 1981.
- [6] C. FREEMAN et L. SOETE : *The Economics of Industrial Innovation*. The MIT Press, Great Britain, 1997.
- [7] Z. DING, S. KIM, R. T. DORSAM, J. JIN et S. P. KUNAPULI : **Inactivation of the human P2Y12 receptor by thiol reagents requires interaction with both extracellular cysteine residues, Cys17 and Cys270**. *Blood*, 101(10):3908–3914, 2003.
- [8] S. SYBERG, A. BRANDAO-BURCH, J. J. PATEL, M. O. HAJJAWI, T. R. ARNETT, P. SCHWARZ, N. R. JORGENSEN et I. R. ORRISS : **Clopidogrel (plavix), a P2Y12 receptor antagonist, inhibits bone cell function in vitro and decreases trabecular bone in vivo**. *Bone*, 50(0):45, 2012.
- [9] M. C. ZERNER : **Semiempirical Molecular Orbital Methods**. *Dans Reviews in Computational Chemistry, Volume II*. John Wiley & Sons, Inc., Canada, 2007.
- [10] A. SZABO et N. S. OSTLUND : *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications Inc., New York, 1996.
- [11] C. A. LIPINSKI, F. LOMBARDO, B. W. DOMINY et P. J. FEENEY : **Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings**. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 23(1–3):3–25, 1997.
- [12] C. A. LIPINSKI, F. LOMBARDO, B. W. DOMINY et P. J. FEENEY : **Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings**. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 46(1–3):3–26, 2001.
- [13] R. G. PARR et W. YANG : *Density Functionnal Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.
- [14] L. de BROGLIE : *Recherches sur la théorie des Quanta*. Thèse de doctorat, Université de Paris, Novembre 1924.
- [15] E. SCHRÖDINGER : **An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules**. *Physical Review*, 28(6):1049–1070, 1926.

- [16] M. BORN et R. OPPENHEIMER : **Zur quantentheorie der molekeln.** *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [17] J. C. SLATER : **The theory of complex spectra.** *Physical Review*, 34(10):1293–1322, 1929.
- [18] J. C. SLATER : **A simplification of the Hartree-Fock method.** *Physical Review*, 81(3):385–390, 1951.
- [19] P. HOHENBERG et W. KOHN : **Inhomogeneous electron gas.** *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [20] W. KOHN et L. J. SHAM : **Self-consistent equations including exchange and correlation effects.** *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [21] J. HARRIS et R. O. JONES : **The surface energy of a bounded electron gas.** *Journal of Physics F : Metal Physics*, 4(8):1170, 1974.
- [22] O. GUNNARSSON et B. I. LUNDQVIST : **Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism.** *Physical Review B*, 13(10):4274–4298, 1976.
- [23] A. D. BECKE : **A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories.** *The Journal of Chemical Physics*, 98(2):1372–1377, 1993.
- [24] J. HARRIS : **Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments.** *Physical Review B*, 31(4):1770–1779, 1985.
- [25] C. C. J. ROOTHAAN : **New developments in molecular orbital theory.** *Reviews of Modern Physics*, 23(2):69–89, 1951.
- [26] J. C. SLATER : **Atomic shielding constants.** *Physical Review*, 36(1):57–64, 1930.
- [27] W. J. HEHRE, R. F. STEWART et J. A. POPLE : **Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals.** *The Journal of Chemical Physics*, 51(6):2657–2664, 1969.
- [28] P. A. M. DIRAC : **Note on exchange phenomena in the Thomas atom.** *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3):376–385, 1930.
- [29] J. C. SLATER : **The self-consistent field for molecules and solids.** *Dans Quantum Theory of Molecules and Solids.* McGraw-Hill, New York, 1974.
- [30] D. M. CEPERLEY et B. J. ALDER : **Ground state of the electron gas by a stochastic method.** *Physical Review Letters*, 45(7):566–569, 1980.
- [31] S. H. VOSKO, L. WILK et M. NUSAIR : **Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis.** *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [32] G. L. OLIVER et J. P. PERDEW : **Spin-density gradient expansion for the kinetic energy.** *Physical Review A*, 20(2):397–403, 1979.
- [33] J. P. PERDEW : **Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole.** *Physical Review Letters*, 55(16):1665–1668, 1985.
- [34] J. P. PERDEW et W. YUE : **Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation.** *Physical Review B*, 33(12):8800–8802, 1986.
- [35] J. P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF : **Generalized gradient approximation made simple.** *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.

-
- [36] A. D. BECKE : **Density functional calculations of molecular bond energies.** *The Journal of Chemical Physics*, 84(8):4524–4529, 1986.
- [37] C. BOWEN, G. SUGIYAMA et B. J. ALDER : **Static dielectric response of the electron gas.** *Physical Review B*, 50(20):14838–14848, 1994.
- [38] S. MORONI, D. M. CEPERLEY et G. SENATORE : **Static response and local field factor of the electron gas.** *Physical Review Letters*, 75(4):689–692, 1995.
- [39] E. H. LIEB et S. OXFORD : **Improved lower bound on the indirect coulomb energy.** *International Journal of Quantum Chemistry*, 19(3):427–439, 1981.
- [40] A. D. BECKE : **Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange.** *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [41] J. A. POPLE, M. HEAD-GORDON, D. J. FOX, K. RAGHAVACHARI et L. A. CURTISS : **Gaussian-1 theory: a general procedure for prediction of molecular energies.** *The Journal of Chemical Physics*, 90(10):5622–5629, 1989.
- [42] L. A. CURTISS, C. JONES, G. W. TRUCKS, K. RAGHAVACHARI et J. A. POPLE : **Gaussian-1 theory of molecular energies for second-row compounds.** *The Journal of Chemical Physics*, 93(4):2537–2545, 1990.
- [43] L. A. CURTISS, K. RAGHAVACHARI, G. W. TRUCKS et J. A. POPLE : **Gaussian-2 theory for molecular energies of first and second-row compounds.** *The Journal of Chemical Physics*, 94(11):7221–7230, 1991.
- [44] A. D. BECKE : **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.** *Physical Review A*, 38(6):3098–3100, 1988.
- [45] J. P. PERDEW et Y. WANG : **Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.** *Physical Review B*, 45(23):13244–13249, 1992.
- [46] P. J. STEPHENS, F. J. DEVLIN, C. F. CHABALOWSKI et M. J. FRISCH : **Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields.** *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45):11623–11627, 1994.
- [47] C. LEE, W. YANG et R. G. PARR : **Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.** *Physical Review B*, 37(2):785–789, 1988.
- [48] J. P. PERDEW, M. ERNZERHOF et K. BURKE : **Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations.** *The Journal of Chemical Physics*, 105(22):9982–9985, 1996.
- [49] C. ADAMO et V. BARONE : **Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model.** *The Journal of Chemical Physics*, 110(13):6158–6170, 1999.
- [50] M. ERNZERHOF et G. E. SCUSERIA : **Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional.** *The Journal of Chemical Physics*, 110(11):5029–5036, 1999.
- [51] J. P. PERDEW, A. RUZSINSZKY, L. A. CONSTANTIN, J. SUN et G. I. CSONKA : **Some fundamental issues in ground-state density functional theory: a guide for the perplexed.** *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(4):902–908, 2009.
- [52] S. RAGOT et P. CORTONA : **Correlation energy of many-electron systems: a modified Colle-Salvetti approach.** *The Journal of Chemical Physics*, 121(16):7671–7680, 2004.
- [53] R. COLLE et O. SALVETTI : **Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells.** *Theoretical Chemistry Accounts*, 37(4):329–334, 1975.

- [54] V. TOGNETTI, P. CORTONA et C. ADAMO : **A new parameter-free correlation functional based on an average atomic reduced density gradient analysis.** *The Journal of Chemical Physics*, 128(3):34101, 2008.
- [55] V. TOGNETTI, P. CORTONA et C. ADAMO : **Increasing physical constraints and improving performances in a parameter-free GGA functional.** *Chemical Physics Letters*, 460(4–6): 536–539, 2008.
- [56] J. TAO, J. P. PERDEW, V. N. STAROVEROV et G. E. SCUSERIA : **Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids.** *Physical Review Letters*, 91(14):146401, 2003.
- [57] Y. ZHAO et D. G. TRUHLAR : **A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions.** *The Journal of Chemical Physics*, 125(19):194101, 2006.
- [58] Y. ZHAO et D. TRUHLAR : **The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals.** *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1):215–241, 2008.
- [59] O. A. VYDROV et G. E. SCUSERIA : **Assessment of a long-range corrected hybrid functional.** *The Journal of Chemical Physics*, 125(23):234109, 2006.
- [60] S. GRIMME : **Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation.** *The Journal of Chemical Physics*, 124(3):34108, 2006.
- [61] E. BRÉMOND et C. ADAMO : **Seeking for parameter-free double-hybrid functionals: the PBE0-DH model.** *The Journal of Chemical Physics*, 135(2):24106, 2011.
- [62] E. GROSS et K. BURKE : **Basics.** *Dans Time-Dependent Density Functional Theory.* Springer, Berlin–Heidelberg, 2006.
- [63] C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LALOË : *Mécanique Quantique I.* Hermann, Paris, 1997.
- [64] E. RUNGE et E. K. U. GROSS : **Density-functional theory for time-dependent systems.** *Physical Review Letters*, 52(12):997–1000, 1984.
- [65] R. van LEEUWEN : **Causality and symetry in time-dependent density-functional theory.** *Physical Review Letters*, 80(6):1280–1283, 1998.
- [66] R. van LEEUWEN, N. DAHLEN, G. STEFANUCCI, C. ALMBLADH et U. von BARTH : **Introduction to the Keldysh Formalism.** *Dans Time-Dependent Density Functional Theory.* Springer, Berlin–Heidelberg, 2006.
- [67] A. CASTRO et M. A. L. MARQUES : **Propagators for the Time-Dependent Kohn-Sham Equations.** *Dans Time-Dependent Density Functional Theory.* Springer, Berlin–Heidelberg, 2006.
- [68] M. E. CASIDA : **Time-Dependent Density Functional Response Theory of Molecular Systems : Theory, Computational Methods, and Functionals.** *Dans Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory.* Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [69] A. PELUSO, F. SANTORO et G. DEL RE : **Vibronic coupling in electronic transitions with significant Duschinsky effect.** *International Journal of Quantum Chemistry*, 63(1):233–244, 1997.
- [70] F. SANTORO, R. IMPROTA, A. LAMI, J. BLOINO et V. BARONE : **Effective method to compute Franck-Condon integrals for optical spectra of large molecules in solution.** *The Journal of Chemical Physics*, 126(8):84509, 2007.

-
- [71] F. DUSCHINSKY : The importance of the electron spectrum in multi atomic molecules. Concerning the Franck-Condon principle. *Acta physicochimica URSS*, 7(4):551–559, 1937.
- [72] J. FRANCK et E. G. DYMOND : **Elementary processes of photochemical reactions**. *Transactions of the Faraday Society*, 21(2):536–542, 1926.
- [73] C. J. CRAMER et D. G. TRUHLAR : **Implicit solvation models: equilibria, structure, spectra, and dynamics**. *Chemical Reviews*, 99(8):2161–2200, 1999.
- [74] J. TOMASI, B. MENNUCCI et R. CAMMI : **Quantum mechanical continuum solvation models**. *Chemical Reviews*, 105(8):2999–3094, 2005.
- [75] A. V. MARENICH, C. J. CRAMER et D. G. TRUHLAR : **Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions**. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(18):6378–6396, 2009.
- [76] A. KLAMT et G. SCHUURMANN : **COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient**. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1(5):799–805, 1993.
- [77] A. KLAMT et F. ECKERT : **COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids**. *Fluid Phase Equilibria*, 172(1):43–72, 2000.
- [78] A. KLAMT : **The COSMO and COSMO-RS solvation models**. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, 1(5):699–709, 2011.
- [79] J. TOMASI et M. PERSICO : **Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent**. *Chemical Reviews*, 94(7):2027–2094, 1994.
- [80] C. AMOVILLI et B. MENNUCCI : **Self-consistent-field calculation of Pauli repulsion and dispersion contributions to the solvation free energy in the polarizable continuum model**. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(6):1051–1057, 1997.
- [81] R. MCWEENEY : *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London, 1992.
- [82] M. W. WONG, K. B. WIBERG et M. J. FRISCH : **ab initio calculation of molar volumes: comparison with experiment and use in solvation models**. *Journal of Computational Chemistry*, 16(3):385–394, 1995.
- [83] J. B. FORESMAN, T. A. KEITH, K. B. WIBERG, J. SNOONIAN et M. J. FRISCH : **Solvent effects. 5. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation on ab initio reaction field calculations**. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(40):16098–16104, 1996.
- [84] D. M. YORK et M. KARPLUS : **A smooth solvation potential based on the conductor-like screening model**. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(50):11060–11079, 1999.
- [85] G. SCALMANI et M. J. FRISCH : **Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism**. *The Journal of Chemical Physics*, 132(11):114110, 2010.
- [86] E. CANCÈS, B. MENNUCCI et J. TOMASI : **A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics**. *The Journal of Chemical Physics*, 107(8):3032–3041, 1997.
- [87] E. CANCÈS et B. MENNUCCI : **New applications of integral equations methods for solvation continuum models: ionic solutions and liquid crystals**. *Journal of Mathematical Chemistry*, 23(3):309–326, 1998.

- [88] R. CAMMI, B. MENNUCCI et J. TOMASI : **Fast evaluation of geometries and properties of excited molecules in solution: a Tamm-Dancoff model with application to 4-dimethylaminobenzonitrile.** *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(23):5631–5637, 2000.
- [89] M. COSSI et V. BARONE : **Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions.** *The Journal of Chemical Physics*, 115(10):4708–4717, 2001.
- [90] R. IMPROTA, V. BARONE, G. SCALMANI et M. J. FRISCH : **A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional theory method for excited state calculations in solution.** *The Journal of Chemical Physics*, 125(5):54103, 2006.
- [91] R. IMPROTA, G. SCALMANI, M. J. FRISCH et V. BARONE : **Toward effective and reliable fluorescence energies in solution by a new state specific polarizable continuum model time dependent density functional theory approach.** *The Journal of Chemical Physics*, 127(7):74504, 2007.
- [92] J. J. MARKHAM : **Interaction of normal modes with electron traps.** *Reviews of Modern Physics*, 31(4):956–989, 1959.
- [93] C. SANDORFY : *Electronic Spectra and Quantum Chemistry*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1964.
- [94] J. K. KAUPPINEN, D. J. MOFFATT, H. H. MANTSCH et D. G. CAMERON : **Fourier self-deconvolution: a method for resolving intrinsically overlapped bands.** *Applied Spectroscopy*, 35(3):271–276, 1981.
- [95] R. N. JONES et K. SHIMOKOSHI : **Some observations on the resolution enhancement of spectral data by the method of self-deconvolution.** *Applied Spectroscopy*, 37(1):59–67, 1983.
- [96] J. K. KAUPPINEN, D. J. MOFFATT, M. R. HOLLBERG et H. H. MANTSCH : **Characteristics of the LOMEP line-narrowing method.** *Applied Spectroscopy*, 45(9):1516–1521, 1991.
- [97] D. B. SIANO et D. E. METZLER : **Band shapes of the electronic spectra of complex molecules.** *The Journal of Chemical Physics*, 51(5):1856–1861, 1969.
- [98] L. ANTONOV et S. STOYANOV : **Analysis of the overlapping bands in UV-vis absorption spectroscopy.** *Applied Spectroscopy*, 47(7):1030–1035, 1993.
- [99] C. K. JØRGENSEN : **Studies of absorption spectra. III. Absorption bands as gaussian error curves.** *Acta Chemica Scandinavica*, 8(9):1495–1501, 1954.
- [100] E. A. G. BRÉMOND, J. KIEFFER et C. ADAMO : **A reliable method for fitting TD-DFT transitions to experimental UV-visible spectra.** *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 954(1–3):52–56, 2010.
- [101] D. W. MARQUARDT : **An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters.** *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 11(2):431–441, 1963.
- [102] R. J. HANSON et F. T. KROGH : **A quadratic-tensor model algorithm for nonlinear least-squares problems with linear constraints.** *ACM Transactions on Mathematical Software*, 18(2):115–133, 1992.
- [103] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. MONTGOMERY, J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT,

-
- S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, V. G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, O. FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI et D. J. FOX : **Gaussian 09 Revision A.02**. Gaussian Inc. Wallingford CT, 2009.
- [104] D. JACQUEMIN, E. A. PERPÈTE, I. CIOFINI et C. ADAMO : **Accurate simulation of optical properties in dyes**. *Accounts of Chemical Research*, 42(2):326–334, 2009.
- [105] J. FABIAN : **Electronic excitation of sulfur-organic compounds – performance of time-dependent density functional theory**. *Theoretical Chemistry Accounts*, 106(3):199–217, 2001.
- [106] M. van FAASSEN et P. L. de BOEIJ : **Excitation energies for a benchmark set of molecules obtained within time-dependent current-density functional theory using the Vignale-Kohn functional**. *The Journal of Chemical Physics*, 120(18):8353–8363, 2004.
- [107] M. DIERKSEN et S. GRIMME : **Density functional calculations of the vibronic structure of electronic absorption spectra**. *The Journal of Chemical Physics*, 120(8):3544–3554, 2004.
- [108] M. J. G. PEACH, P. BENFIELD, T. HELGAKER et D. J. TOZER : **Excitation energies in density functional theory: an evaluation and a diagnostic test**. *The Journal of Chemical Physics*, 128(4):44118, 2008.
- [109] M. A. ROHRDANZ et J. M. HERBERT : **Simultaneous benchmarking of ground- and excited-state properties with long-range-corrected density functional theory**. *The Journal of Chemical Physics*, 129(3):34107, 2008.
- [110] D. JACQUEMIN, V. WATHELET, E. A. PERPÈTE et C. ADAMO : **Extensive TD-DFT benchmark: singlet-excited states of organic molecules**. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(9):2420–2435, 2009.
- [111] X. XU et W. A. GODDARD : **The x3lyp extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties**. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(9):2673–2677, 2004.
- [112] C. ADAMO et V. BARONE : **Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: the mPW and mPW1PW models**. *The Journal of Chemical Physics*, 108(2):664–675, 1998.
- [113] T. STEIN, L. KRONIK et R. BAER : **Reliable prediction of charge transfer excitations in molecular complexes using time-dependent density functional theory**. *Journal of the American Chemical Society*, 131(8):2818–2820, 2009.
- [114] R. BAER, E. LIVSHITS et U. SALZNER : **Tuned range-separated hybrids in density functional theory**. *Annual Review of Physical Chemistry*, 61(1):85–109, 2010.
- [115] J. HERMET, P. CORTONA et C. ADAMO : **New range-separated hybrids based on the TCA density functional**. *Chemical Physics Letters*, 519–520(0):145–149, 2012.
- [116] A. ZUPAN, J. P. PERDEW, K. BURKE et M. CAUSÀ : **Density-gradient analysis for density functional theory: application to atoms**. *International Journal of Quantum Chemistry*, 61(5):835–845, 1997.
- [117] A. ZUPAN, K. BURKE, M. ERNZERHOF et J. P. PERDEW : **Distributions and averages of electron density parameters: explaining the effects of gradient corrections**. *The Journal of Chemical Physics*, 106(24):10184–10193, 1997.

- [118] G. KIN-LIC CHAN et N. C. HANDY : **Optimized Lieb-Oxford bound for the exchange-correlation energy**. *Physical Review A*, 59(4):3075–3077, 1999.
- [119] Y. ZHANG et W. YANG : **Comment on “Generalized gradient approximation made simple”**. *Physical Review Letters*, 80(4):890–890, 1998.
- [120] M. GRÜNING, O. V. GRITSENKO, S. J. A. van GISBERGEN et E. J. BAERENDS : **Shape corrections to exchange-correlation potentials by gradient-regulated seamless connection of model potentials for inner and outer region**. *The Journal of Chemical Physics*, 114(2):652–660, 2001.
- [121] E. BRÉMOND, D. PILARD, I. CIOFINI, H. CHERMETTE, C. ADAMO et P. CORTONA : **Generalized gradient exchange functionals based on the gradient-regulated connection: a new member of the TCA family**. *Theoretical Chemistry Accounts*, 131(3):1–7, 2012.
- [122] P. HAAS, F. TRAN, P. BLAHA et K. SCHWARZ : **Construction of an optimal GGA functional for molecules and solids**. *Physical Review B*, 83(20):205117, 2011.
- [123] E. FABIANO, L. A. CONSTANTIN et F. DELLA SALA : **Two-dimensional scan of the performance of generalized gradient approximations with perdedew-burke-ernzerhof-like enhancement factor**. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(11):3548–3559, 2011.
- [124] J. P. PERDEW, J. A. CHEVARY, S. H. VOSKO, K. A. JACKSON, M. R. PEDERSON, D. J. SINGH et C. FIOLETTI : **Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation**. *Physical Review B*, 46(11):6671–6687, 1992.
- [125] L. A. CURTISS, K. RAGHAVACHARI, P. C. REDFERN et J. A. POPLE : **Assessment of gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation**. *The Journal of Chemical Physics*, 106(3):1063–1079, 1997.
- [126] L. A. CURTISS, P. C. REDFERN, K. RAGHAVACHARI et J. A. POPLE : **Assessment of gaussian-2 and density functional theories for the computation of ionization potentials and electron affinities**. *The Journal of Chemical Physics*, 109(1):42–55, 1998.
- [127] Y. ZHAO, N. E. SCHULTZ et D. G. TRUHLAR : **Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions**. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2(2):364–382, 2006.
- [128] A. D. BOESE et J. M. L. MARTIN : **Development of density functionals for thermochemical kinetics**. *The Journal of Chemical Physics*, 121(8):3405–3416, 2004.
- [129] B. J. LYNCH et D. G. TRUHLAR : **Small representative benchmarks for thermochemical calculations**. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(42):8996–8999, 2003.
- [130] J. ZHENG, Y. ZHAO et D. G. TRUHLAR : **The DBH24/08 database and its use to assess electronic structure model chemistries for chemical reaction barrier heights**. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(4):808–821, 2009.
- [131] E. FABIANO, L. A. CONSTANTIN et F. DELLA SALA : **Generalized gradient approximation bridging the rapidly and slowly varying density regimes: a pbe-like functional for hybrid interfaces**. *Physical Review B*, 82(11):113104, 2010.
- [132] J. P. PERDEW, A. RUZSINSZKY, G. I. CSONKA, O. A. VYDROV, G. E. SCUSERIA, L. A. CONSTANTIN, X. ZHOU et K. BURKE : **Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces**. *Physical Review Letters*, 100(13):136406, 2008.
- [133] D. BOHM et D. PINES : **A collective description of electron interactions. I. Magnetic interactions**. *Physical Review*, 82(5):625–634, 1951.

-
- [134] D. PINES et D. BOHM : A collective description of electron interactions: ii. collective vs individual particle aspects of the interactions. *Physical Review*, 85(2):338–353, 1952.
- [135] D. BOHM et D. PINES : A collective description of electron interactions: III. Coulomb interactions in a degenerate electron gas. *Physical Review*, 92(3):609–625, 1953.
- [136] W. ZHU, J. TOULOUSE, A. SAVIN et J. G. ANGYÁN : Range-separated density-functional theory with random phase approximation applied to noncovalent intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 132(24):244108, 2010.
- [137] P. MORI-SÁNCHEZ, Q. WU et W. YANG : Orbital-dependent correlation energy in density-functional theory based on a second-order perturbation approach: success and failure. *The Journal of Chemical Physics*, 123(6):62204, 2005.
- [138] W. YANG, P. W. AYERS et Q. WU : Potential functionals: dual to density functionals and solution to the v -representability problem. *Physical Review Letters*, 92(14):146404, 2004.
- [139] A. GÖRLING et M. LEVY : Correlation-energy functional and its high-density limit obtained from a coupling-constant perturbation expansion. *Physical Review B*, 47(20):13105–13113, 1993.
- [140] A. GÖRLING et M. LEVY : Exact Kohn-Sham scheme based on perturbation theory. *Physical Review A*, 50(1):196–204, 1994.
- [141] Y. ZHAO, B. J. LYNCH et D. G. TRUHLAR : Doubly hybrid meta DFT: new multi-coefficient correlation and density functional methods for thermochemistry and thermochemical kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(21):4786–4791, 2004.
- [142] S. GRIMME et F. NEESE : Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 127(15):154116, 2007.
- [143] J. G. ÁNGYÁN, I. C. GERBER, A. SAVIN et J. TOULOUSE : Van der Waals forces in density functional theory: perturbational long-range electron-interaction corrections. *Physical Review A*, 72(1):12510, 2005.
- [144] E. FROMAGER et H. J. A. JENSEN : Self-consistent many-body perturbation theory in range-separated density-functional theory: a one-electron reduced-density-matrix-based formulation. *Physical Review A*, 78(2):22504, 2008.
- [145] J. G. ÁNGYÁN : Rayleigh-Schrödinger many-body perturbation theory for density functionals: a unified treatment of one- and two-electron perturbations. *Physical Review A*, 78(2):22510, 2008.
- [146] T. SCHWABE et S. GRIMME : Towards chemical accuracy for the thermodynamics of large molecules: new hybrid density functionals including non-local correlation effects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(38):4398–4401, 2006.
- [147] A. TARNOPOLSKY, A. KARTON, R. SERTHOOK, D. VUZMAN et J. M. L. MARTIN : Double-hybrid functionals for thermochemical kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(1):3–8, 2008.
- [148] A. KARTON, A. TARNOPOLSKY, J. LAMÈRE, G. C. SCHATZ et J. M. L. MARTIN : Highly accurate first-principles benchmark data sets for the parametrization and validation of density functional and other approximate methods. Derivation of a robust, generally applicable, double-hybrid functional for thermochemistry and thermochemical kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(50):12868–12886, 2008.
- [149] J. C. SANCHO-GARCÍA et A. J. PÉREZ-JIMÉNEZ : Assessment of double-hybrid energy functionals for π -conjugated systems. *The Journal of Chemical Physics*, 131(8):84108, 2009.

- [150] D. CREMER : Density functional theory: coverage of dynamic and non-dynamic electron correlation effects. *Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 99(23):1899–1940, 2001.
- [151] Y. ZHANG, X. XU et W. A. GODDARD : Doubly hybrid density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, thermochemistry, and thermochemical kinetics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(13):4963–4968, 2009.
- [152] L. A. CURTISS, K. RAGHAVACHARI, P. C. REDFERN et J. A. POPLE : Assessment of gaussian-3 and density functional theories for a larger experimental test set. *The Journal of Chemical Physics*, 112(17):7374–7383, 2000.
- [153] S. GRIMME : Improved second-order Møller-Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies. *The Journal of Chemical Physics*, 118(20):9095–9102, 2003.
- [154] Y. JUNG, R. C. LOCHAN, A. D. DUTOI et M. HEAD-GORDON : Scaled opposite-spin second order Møller-Plesset correlation energy: an economical electronic structure method. *The Journal of Chemical Physics*, 121(20):9793–9802, 2004.
- [155] J. ALMLÖF : Elimination of energy denominators in Møller-Plesset perturbation theory by a laplace transform approach. *Chemical Physics Letters*, 181(4):319–320, 1991.
- [156] I. Y. ZHANG, X. XU, Y. JUNG et W. A. GODDARD : A fast doubly hybrid density functional method close to chemical accuracy using a local opposite spin ansatz. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(1):19896–19991, 2011.
- [157] I. Y. ZHANG, N. Q. SU, E. A. G. BRÉMOND, C. ADAMO et X. XU : Doubly hybrid density functional xDH-PBE0 from a parameter-free global hybrid model PBE0. *The Journal of Chemical Physics*, 136(17):174103, 2012.
- [158] J. P. MERRICK, D. MORAN et L. RADOM : An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(45):11683–11700, 2007.
- [159] P. JURECKA, J. SPONER, J. CERNÝ et P. HOBZA : Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(17):1985–1993, 2006.
- [160] Y. ZHAO, B. J. LYNCH et D. G. TRUHLAR : Multi-coefficient extrapolated density functional theory for thermochemistry and thermochemical kinetics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(1):43–52, 2005.
- [161] Y. ZHAO, N. GONZÁLEZ-GARCÍA et D. G. TRUHLAR : Benchmark database of barrier heights for heavy atom transfer, nucleophilic substitution, association, and unimolecular reactions and its use to test theoretical methods. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(9):2012–2018, 2005.
- [162] K. SHARKAS, J. TOULOUSE et A. SAVIN : Double-hybrid density-functional theory made rigorous. *The Journal of Chemical Physics*, 134(6):64113, 2011.
- [163] M. LEVY et J. P. PERDEW : Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. *Physical Review A*, 32(4):2010–2021, 1985.
- [164] M. LEVY, W. YANG et R. G. PARR : A new functional with homogeneous coordinate scaling in density functional theory: $F[\rho, \lambda]$. *The Journal of Chemical Physics*, 83(5):2334–2336, 1985.

-
- [165] M. LEVY : Density-functional exchange correlation through coordinate scaling in adiabatic connection and correlation hole. *Physical Review A*, 43(9):4637–4646, 1991.
- [166] M. LEVY et J. P. PERDEW : Tight bound and convexity constraint on the exchange-correlation-energy functional in the low-density limit, and other formal tests of generalized-gradient approximations. *Physical Review B*, 48(16):11638–11645, 1993.
- [167] J. TOULOUSE, K. SHARKAS, E. BRÉMOND et C. ADAMO : Communication: rationale for a new class of double-hybrid approximations in density-functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 135(10):101102, 2011.
- [168] T. SCHWABE et S. GRIMME : Theoretical thermodynamics for large molecules: walking the thin line between accuracy and computational cost. *Accounts of Chemical Research*, 41(4):569–579, 2008.
- [169] L. GOERIGK et S. GRIMME : Efficient and accurate double-hybrid-meta-GGA density functionals-evaluation with the extended GMTKN30 database for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(2):291–309, 2011.
- [170] T. TAKATANI, E. G. HOHENSTEIN, M. MALAGOLI, M. S. MARSHALL et C. D. SHERRILL : Basis set consistent revision of the S22 test set of noncovalent interaction energies. *The Journal of Chemical Physics*, 132(14):144104, 2010.
- [171] H. KRIEG et S. GRIMME : Thermochemical benchmarking of hydrocarbon bond separation reaction energies: Jacob’s ladder is not reversed! *Molecular Physics*, 108(19–20):2655–2666, 2010.
- [172] E. GOLL, H. WERNER et H. STOLL : A short-range gradient-corrected density functional in long-range coupled-cluster calculations for rare gas dimers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(23):3917–3923, 2005.
- [173] D. GRUZMAN, A. KARTON et J. M. L. MARTIN : Performance of ab initio and density functional methods for conformational equilibria of C_nH_{2n+2} alkane isomers ($n = 4 - 8$). *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(43):11974–11983, 2009.
- [174] G. I. CSONKA, A. D. FRENCH, G. P. JOHNSON et C. A. STORTZ : Evaluation of density functionals and basis sets for carbohydrates. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(4):679–692, 2009.
- [175] J. J. WILKE, M. C. LIND, H. F. SCHAEFER, A. G. CSÁSZÁR et W. D. ALLEN : Conformers of gaseous cysteine. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(6):1511–1523, 2009.
- [176] J. M. L. MARTIN et G. de OLIVEIRA : Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry—W1 and W2 theory. *The Journal of Chemical Physics*, 111(5):1843–1856, 1999.
- [177] S. PARTHIBAN et J. M. L. MARTIN : Assessment of W1 and W2 theories for the computation of electron affinities, ionization potentials, heats of formation, and proton affinities. *The Journal of Chemical Physics*, 114(14):6014–6029, 2001.
- [178] S. GRIMME : Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry*, 25(12):1463–1473, 2004.
- [179] S. GRIMME : Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15):1787–1799, 2006.

- [180] S. GRIMME, J. ANTONY, S. EHRLICH et H. KRIEG : **A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu.** *The Journal of Chemical Physics*, 132(15):154104, 2010.
- [181] S. N. STEINMANN et C. CORMINBOEUF : **Comprehensive benchmarking of a density-dependent dispersion correction.** *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(11):3567–3577, 2011.
- [182] T. SCHWABE et S. GRIMME : **Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(26):3397–3406, 2007.
- [183] J. SANCHO-GARCÍA : **Extending the applicability of the PBE0-DH double-hybrid model to weak interactions.** *Chemical Physics Letters*, 535(0):136–139, 2012.
- [184] T. L. RAMUS, S. J. HEIN et L. C. THOMAS : **Determinations of polychlorinated biphenyl isomers by response factor calibration.** *Journal of Chromatography A*, 404(0):155–162, 1987.
- [185] M. NUSSBAUM, S. BAERTSCHI et P. JANSEN : **Determination of relative UV response factors for HPLC by use of a chemiluminescent nitrogen-specific detector.** *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 27(6):983–993, 2002.
- [186] G. SRINUBABU, C. A. RAJU, N. SARATH, P. K. KUMAR et J. S. RAO : **Development and validation of a HPLC method for the determination of voriconazole in pharmaceutical formulation using an experimental design.** *Talanta*, 71(3):1424–1429, 2007.
- [187] P. SUN, X. WANG, L. ALQUIER et C. A. MARYANOFF : **Determination of relative response factors of impurities in paclitaxel with high performance liquid chromatography equipped with ultraviolet and charged aerosol detectors.** *Journal of Chromatography A*, 1177(1):87–91, 2008.
- [188] K. KARTHIKEYAN, G. ARULARASU, V. MURALI et K. C. PILLAI : **Identification, isolation, characterization and response factor determination of process-related impurity in meproamate drug substance.** *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 54(1):208–212, 2011.
- [189] J. INCZÉDY, T. LENGYEL et A. M. URE : *Compendium of Analytical Nomenclature.* Blackwell Science, Oxford, 1998.
- [190] M. PELILLO, M. E. CUVELIER, B. BIGUZZI, T. G. TOSCHI, C. BERSSET et G. LERCKER : **Calculation of the molar absorptivity of polyphenols by using liquid chromatography with diode array detection: the case of carnosic acid.** *Journal of Chromatography A*, 1023(2):225–229, 2004.
- [191] T. M. FONG et S. B. HEYMSFIELD : **Cannabinoid-1 receptor inverse agonists: current understanding of mechanism of action and unanswered questions.** *International Journal of Obesity*, 33(9):947–955, 2009.
- [192] D. JACQUEMIN, E. BRÉMOND, A. PLANCHAT, I. CIOFINI et C. ADAMO : **TD-DFT vibronic couplings in anthraquinones: from basis set and functional benchmarks to applications for industrial dyes.** *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(6):1882–1892, 2011.
- [193] D. JACQUEMIN, E. BRÉMOND, I. CIOFINI et C. ADAMO : **Impact of vibronic couplings on perceived colors: two anthraquinones as a working example.** *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(4):468–471, 2012.

-
- [194] H. LABHART : Zur quantitativen beschreibung des einflusses von substituenten auf das absorptionspektrum ebener molekeln. Anwendung auf anthrachinon. *Helvetica Chimica Acta*, 40(5):1410–1420, 1957.
- [195] J. GRIFFITHS : *Colour and Constitution of Organic Molecules*. Academic Press Inc., London, 1976.
- [196] F. J. GREEN : *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*. Aldrich Chemical Compagny Library, Milwaukee, 1990.
- [197] R. M. CHRISTIE : *Colour Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991.
- [198] H. H. PERKAMPUS : *UV-vis atlas of organic compounds*. VCH, Weinheim, 1992.
- [199] H. H. HUNGER : *Industrial Dyes*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [200] C. H. GILES et C. D. SHAH : Some quantitative studies of light fading of adsorbed dyes. Part 1.-Changes of light absorption of non-ionic dyes on fading, and their relation to the fading mechanism. *Transactions of the Faraday Society*, 65(1):2508–2515, 1969.
- [201] V. FAIN, B. ZAITSEV et M. RYABOV : Tautomerism of anthraquinones: VIII. Tautomerism and conformations of 1,4-diamino-9,10-anthraquinone. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 45(3):374–382, 2009.
- [202] V. FAIN, B. ZAITSEV, M. RYABOV et P. STRASHNOV : Quantum-chemical and correlation study of deprotonation and complexation of 1-amino-4-hydroxyanthraquinone. *Russian Journal of General Chemistry*, 80(10):1986–1995, 2010.
- [203] D. JACQUEMIN, C. PELTIER et I. CIOFINI : Visible spectrum of naphthazarin investigated through time-dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters*, 493(1–3):67–71, 2010.
- [204] J. CHAI et M. HEAD-GORDON : Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44):6615–6620, 2008.
- [205] D. JACQUEMIN, E. PERPÈTE, I. CIOFINI et C. ADAMO : Assessment of the ω B97 family for excited-state calculations. *Theoretical Chemistry Accounts*, 128(1):127–136, 2011.
- [206] K. S. THANTHIRIWATTE, E. G. HOHENSTEIN, L. A. BURNS et C. D. SHERRILL : Assessment of the performance of DFT and DFT-D methods for describing distance dependence of hydrogen-bonded interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(1):88–96, 2011.
- [207] L. A. BURNS, A. VÁZQUEZ-MAYAGOITIA, B. G. SUMPTER et C. D. SHERRILL : Density-functional approaches to noncovalent interactions: a comparison of dispersion corrections (DFT-D), exchange-hole dipole moment (XDM) theory, and specialized functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 134(8):84107, 2011.
- [208] F. SANTORO, A. LAMI, R. IMPROTA, J. BLOINO et V. BARONE : Effective method for the computation of optical spectra of large molecules at finite temperature including the Duschinsky and Herzberg–Teller effect: the Q_x band of porphyrin as a case study. *The Journal of Chemical Physics*, 128(22):224311, 2008.
- [209] F. SANTORO, A. LAMI, R. IMPROTA et V. BARONE : Effective method to compute vibrationally resolved optical spectra of large molecules at finite temperature in the gas phase and in solution. *The Journal of Chemical Physics*, 126(18):184102, 2007.
- [210] F. SANTORO et V. BARONE : Computational approach to the study of the lineshape of absorption and electronic circular dichroism spectra. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110(2):476–486, 2010.

- [211] M. DIERKSEN et S. GRIMME : **The vibronic structure of electronic absorption spectra of large molecules: a time-dependent density functional study on the influence of “exact” Hartree-Fock exchange.** *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(46):10225–10237, 2004.
- [212] M. S. KHAN et Z. H. KHAN : **Electronic absorption spectra of amino substituted anthraquinones and their interpretation using the ZINDO/S and AM1 methods.** *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(7):1409–1426, 2003.
- [213] A. D. BOESE et N. C. HANDY : **New exchange-correlation density functionals: the role of the kinetic-energy density.** *The Journal of Chemical Physics*, 116(22):9559–9569, 2002.
- [214] Y. ZHAO et D. G. TRUHLAR : **Density functionals with broad applicability in chemistry.** *Accounts of Chemical Research*, 41(2):157–167, 2008.
- [215] J. CHAI et M. HEAD-GORDON : **Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals.** *The Journal of Chemical Physics*, 128(8):84106, 2008.
- [216] T. YANAI, D. P. TEW et N. C. HANDY : **A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP).** *Chemical Physics Letters*, 393(1–3):51–57, 2004.
- [217] H. IKURA, T. TSUNEDA, T. YANAI et K. HIRAO : **A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals.** *The Journal of Chemical Physics*, 115(8):3540–3544, 2001.
- [218] Y. TAWADA, T. TSUNEDA, S. YANAGISAWA, T. YANAI et K. HIRAO : **A long-range-corrected time-dependent density functional theory.** *The Journal of Chemical Physics*, 120(18):8425–8433, 2004.
- [219] M. S. KHAN et Z. H. KHAN : **Electronic absorption spectra of hydroxy-substituted anthraquinones and their interpretation using the ZINDO/S and AM1 methods.** *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 47(5):146–156, 2002.
- [220] M. ZAKERHAMIDI, A. GHANADZADEH et M. MOGHADAM : **Intramolecular and intermolecular hydrogen-bonding effects on the dipole moments and photophysical properties of some anthraquinone dyes.** *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(1):74–81, 2011.
- [221] M. ELIAS et J. LAFAIT : *La couleur : Lumière, vision et matériaux.* Belin, France, 2006.
- [222] M. E. BECK : **Estimation of physiologically perceived color from TDDFT-derived excitation spectra.** *International Journal of Quantum Chemistry*, 101(6):683–689, 2005.
- [223] W. M. F. FABIAN, S. SCHUPPLER et O. S. WOLFBEIS : **Effects of annulation on absorption and fluorescence characteristics of fluorescein derivatives: a computational study.** *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1(5):853–856, 1996.
- [224] Z. LIU : **Structural and spectroscopic characteristics of polycyclic fluorophores relevant to organic light-emitting diodes.** *Dyes and Pigments*, 85(3):109–116, 2010.
- [225] Y. YANG, M. LOWRY, C. M. SCHOWALTER, S. O. FAKAYODE, J. O. ESCOBEDO, X. XU, H. ZHANG, T. J. JENSEN, F. R. FRONCZEK, I. M. WARNER et R. M. STRONGIN : **An organic white light-emitting fluorophore.** *Journal of the American Chemical Society*, 128(43):14081–14092, 2006.
- [226] K. J. BUCKLER et R. D. VAUGHAN-JONES : **Application of a new pH-sensitive fluorophore (carboxy-SNARF-1) for intracellular pH measurement in small, isolated cells.** *Pflügers Archiv European Journal of Physiology*, 417(2):234–239, 1990.

-
- [227] C. S. OWEN, P. CARANGO, S. GRAMMER, S. BOBYOCK et D. B. LEEPER : **PH-dependent intracellular quenching of the indicator carboxy-SNARF-1**. *Journal of Fluorescence*, 2(2): 75–80, 1992.
- [228] T. TAKEUCHI, L. ZHANG et J. KAUNITZ : **Intracellular pH (pH_i) Measurement in Rat Duodenal Epithelium In Vivo Using SNARF-1**. *Dans Organ Microcirculation*. Springer, Tokyo, 2005.
- [229] J. HAN et K. BURGESS : **Fluorescent indicators for intracellular pH**. *Chemical Reviews*, 110(5):2709–2728, 2010.
- [230] P. H. RICHMOND et R. D. VAUGHAN-JONES : **Assessment of evidence for K⁺-H⁺ exchange in isolated type-1 cells of neonatal rat carotid body**. *Pflügers Archiv European Journal of Physiology*, 434(4):429–437, 1997.
- [231] F. LANG, J. MADLUNG, J. BOCK, U. LÜKEWILLE, S. KALTENBACH, K. LANG, C. BELKA, C. WAGNER, H. LANG, E. GULBINS et A. LEPPLE-WIENHUES : **Inhibition of Jurkat-T-lymphocyte Na⁺/H⁺-exchanger by CD95(Fas/Apo-1)-receptor stimulation**. *Pflügers Archiv European Journal of Physiology*, 440(6):902–907, 2000.
- [232] Y. YANG, M. LOWRY, X. XU, J. O. ESCOBEDO, M. SIBRIAN-VAZQUEZ, L. WONG, C. M. SCHOWALTER, T. J. JENSEN, F. R. FRONCZEK, I. M. WARNER et R. M. STRONGIN : **Seminaphthofluorones are a family of water-soluble, low molecular weight, NIR-emitting fluorophores**. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(26):8829–8834, 2008.
- [233] Y. YANG, M. LOWRY, C. M. SCHOWALTER, S. O. FAKAYODE, J. O. ESCOBEDO, X. XU, H. ZHANG, T. J. JENSEN, F. R. FRONCZEK, I. M. WARNER et R. M. STRONGIN : **An organic white light-emitting fluorophore [J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 14081-14092]**. *Journal of the American Chemical Society*, 129(4):1008–1008, 2007.
- [234] T. LE BAHERS, C. ADAMO et I. CIOFINI : **Theoretical determination of the pK_as of the 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid: a DFT based approach**. *Chemical Physics Letters*, 472(1–3):30–34, 2009.
- [235] M. KASHA : **Paths of molecular excitation**. *Radiation Research Supplement*, 2(1):243–275, 1960.
- [236] Z. R. GRABOWSKI et W. RUBASZEWSKA : **Generalised Förster cycle. Thermodynamic and extrathermodynamic relationships between proton transfer, electron transfer and electronic excitation**. *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction 1*, 73(1):11–28, 1977.
- [237] Z. R. GRABOWSKI : **Generalized Förster cycle applied to coordination compounds**. *Journal of Luminescence*, 24-25(0):559–562, 1981.

Liste des publications

Publications parues

- [1] F. LABAT, E. BRÉMOND, P. CORTONA et C. ADAMO : **Assessing modern GGA functionals for solids**. *Journal of Molecular Modeling*, accepté, 2012.
- [2] G. F. MANGIATORDI, E. BRÉMOND et C. ADAMO : **DFT and proton transfer reactions: a benchmark study on structure and kinetics**. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(9):3082–3088, 2012.
- [3] I. Y. ZHANG, N. Q. SU, E. BRÉMOND, C. ADAMO et X. XU : **Doubly hybrid density functional xDH-PBE0 from a parameter-free global hybrid model PBE0**. *The Journal of Chemical Physics*, 136(17):174103, 2012.
- [4] E. BRÉMOND, D. PILARD, I. CIOFINI, H. CHERMETTE, C. ADAMO et P. CORTONA : **Generalized gradient exchange functionals based on the gradient-regulated connection: a new member of the TCA family**. *Theoretical Chemistry Accounts*, 131(3):1–7, 2012.
- [5] D. JACQUEMIN, E. BRÉMOND, I. CIOFINI et C. ADAMO : **Impact of vibronic couplings on perceived colors: two anthraquinones as a working example**. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(4):468–471, 2012.
- [6] J. TOULOUSE, K. SHARKAS, E. BRÉMOND et C. ADAMO : **Communication: rationale for a new class of double-hybrid approximations in density-functional theory**. *The Journal of Chemical Physics*, 135(10):101102, 2011.
- [7] D. JACQUEMIN, E. BRÉMOND, A. PLANCHAT, I. CIOFINI et C. ADAMO : **TD-DFT vibronic couplings in anthraquinones: from basis set and functional benchmarks to applications for industrial dyes**. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(6):1882–1892, 2011.
- [8] E. BRÉMOND et C. ADAMO : **Seeking for parameter-free double-hybrid functionals: the PBE0-DH model**. *The Journal of Chemical Physics*, 135(2):24106, 2011.
- [9] E. BRÉMOND, J. KIEFFER et C. ADAMO : **A reliable method for fitting TD-DFT transitions to experimental UV-visible spectra**. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 954(1–3):52–56, 2010.
- [10] J. KIEFFER, E. BRÉMOND, P. LIENARD et G. BOCCARDI : **In silico assessment of drug substances chemical stability**. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 954(1–3):75–79, 2010.
- [11] P. L. A. POPELIER et E. BRÉMOND : **Geometrically faithful homeomorphisms between the electron density and the bare nuclear potential**. *International Journal of Quantum Chemistry*, 109(11):2542–2553, 2009.

Publication soumise

- [1] C. A. GUIDO, E. BRÉMOND, C. ADAMO et P. CORTONA : OneThird: a new recipe for the PBE0 paradigm. *The Journal of Chemical Physics*, soumis, 2012.
- [2] E. BRÉMOND, M. E. ALBERTO, N. RUSSO, G. RICCI, I. CIOFINI et C. ADAMO : Fluorescence properties of a NIR-emitting fluorescence probes: insights from TD-DFT. *Physical Chemistry Chemical Physics*, soumis, 2012.

Publications en préparation

- [1] E. BRÉMOND, P. CORTONA et C. ADAMO : A simple connection through the PBE-like exchange. En préparation, 2012.
- [2] E. BRÉMOND, G. RICCI et C. ADAMO : In silico assessment of the HPLC-UV response coefficients. En préparation, 2012.
- [3] V. PRANA, E. BRÉMOND, G. FAYET, P. ROTUREAU et C. ADAMO : CAllIsto: a program package for conformational post-treatment by clustering. En préparation, 2012.

Résumé

Les facteurs de réponse UV-visible sont des éléments clés utilisés en chimie analytique afin d'évaluer les proportions des différents constituants d'un mélange. Particulièrement prisés par le monde de l'industrie, ces facteurs sont le plus souvent difficiles à obtenir, surtout lorsque les composés mis en jeu sont des impuretés difficiles à isoler ou à synthétiser. Dans ce contexte, la chimie théorique, et plus particulièrement la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendant du Temps peut devenir un atout non négligeable, capable d'apporter des réponses en un minimum de temps. Afin de parvenir à ce type d'informations, une étude approfondie de la spectroscopie UV-visible est nécessaire. Cette étude met en lumière les capacités de la TD-DFT à simuler, non seulement la position des bandes d'absorption d'un spectre, mais également à être utilisée pour faire de la quantification de composés. À ce titre, plusieurs nouvelles fonctionnelles de la densité ont ici été développées afin de tenter d'améliorer la précision de la méthode, à la fois d'un point de vue structural, et d'un point de vue de la simulation de propriétés comme les énergies d'excitations. En somme, plusieurs modèles ont été éprouvés, dont certains développés, tous visant principalement à reproduire au mieux la structure parfois complexe des bandes d'absorption d'un spectre UV-visible. Non seulement centrée sur le processus d'absorption, cette étude s'étend également au processus de fluorescence, montrant et démontrant l'utilité de la chimie théorique en science et dans l'industrie.

Mots-clés: DFT, TD-DFT, facteurs de réponse UV-visible, développement de nouvelles fonctionnelles de la densité.

Abstract

UV-visible response factors are commonly used in analytical chemistry in order to evaluate the different compound proportions of a mix. Particularly popular in the industrial field, most of the time these factors are difficult to obtain, mainly when implicated compounds are difficult to isolate or to synthesize. In this context, theoretical chemistry - and more precisely Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) — could be a useful asset able to give rapid answers. In order to obtain this type of information, a study focused on UV-visible spectroscopy is needed. This study underlines the TD-DFT capacity to simulate at the same time the position of the absorption bands and to provide information related to quantification. Along these lines, some new density functionals were developed in order to try to increase the accuracy of the method from a structural point of view or property simulation like excitation energies. All in all, many models were tested — some of them were developed — in order to reproduce with the best accuracy the band shape of UV-visible absorption spectra. Not only focused on absorption, this study also tries to model fluorescence, showing the useful role of theoretical chemistry in science and in industry.

Keywords: DFT, TD-DFT, UV-visible response factors, density functional development.