



HAL
open science

Calcul théorique de spectres d'absorption X avec l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Frédéric Bohr

► **To cite this version:**

Frédéric Bohr. Calcul théorique de spectres d'absorption X avec l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT). Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1993. Français. NNT : 1993NAN10097 . tel-01748592

HAL Id: tel-01748592

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748592v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Université de Nancy I
UFR Sciences et Techniques des Matériaux et des Procédés
GFD Chimie et Physico-chimie moléculaire et théorique

Thèse de Doctorat de l'Université de Nancy I
spécialité Chimie Informatique et Théorique

présentée par Mr Frédéric BOHR
le 2 Novembre 1993

**Calcul théorique de spectres d'Absorption X
avec l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

Membres du jury:

Président :	Pr. J.L. RIVAIL	Professeur à l'Université de Nancy I
Rapporteurs :	Pr H. CHERMETTE Dr. J. GOULON	Professeur à l'Université de Lyon Directeur de recherche au CNRS détaché à l'ESRF (Grenoble)
Examineurs :	Pr J. BRION Dr. C.R. NATOLI Dr. M.F. RUIZ-LOPEZ	Professeur à l'Université de Reims Chercheur LNF-INFN Chargé de recherche au CNRS

Remerciements.

Je tiens tout d'abord à remercier Mr le Professeur J.L. Rivail pour m'avoir permis de réaliser ce travail au sein du Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de Nancy I ainsi que toute l'équipe des théoriciens pour leur conseils et l'ambiance de travail très sympathique qui y règne.

Je suis tout particulièrement reconnaissant à Mr M.F. Ruiz-López pour son soutien constant, sa disponibilité et ses remarques durant toutes ces années ainsi que pour la relecture de ce manuscrit. Je voudrais exprimer également ma gratitude à Mr D. Rinaldi pour ses précieux conseils informatiques.

Le fait que Messieurs J. Brion, H. Chermette, J. Goulon, C.R. Natoli, J.L. Rivail et M.F. Ruiz-López fassent partie du jury de soutenance est un honneur pour moi. En particulier, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Messieurs H. Chermette et J. Goulon, qui ont bien voulu accepter le travail ingrat de rapporteur, et Monsieur C.R. Natoli pour les conseils qu'ils m'ont prodigués au gré des voyages et des rencontres.

Enfin, je tiens à remercier Messieurs Eric Hénon et Hervé Mathis pour leurs conseils avisés tant au niveau théorique qu'au niveau informatique.

Sommaire

Introduction	9
1 Les méthodes de la fonctionnelle de la densité	12
1.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	17
1.2 L'approximation "densité locale de spin"	20
1.3 Au delà de l'approximation locale	24
1.3.1 Les corrections self-interaction (SIC)	24
1.3.2 Echange Hartree-Fock et Corrélation locale et/ou SIC	27
1.3.3 Les corrections de gradients	28
1.4 Les différentes méthodes de résolution	31
1.4.1 La méthode SW- $X\alpha$ (LSD)	31
1.4.2 Les méthodes LCAO	34
2 Mise au point des logiciels de calcul et d'analyse de spectres d'absorption de rayons X	38
2.1 Calcul ab initio des spectres EXAFS	40
2.2 Le logiciel MSXAS et son interface graphique	47
2.2.1 MSXAS (Multiple Scattering X-ray Absorption Spectra)	47
2.2.2 L'interface graphique MUSPACA(MULTiple Scattering PATH Curves Analysis)	50
3 Analyse du spectre de quelques systèmes modèle: effet de la diffusion multiple	53
3.1 Porphyrines de fer	53
3.1.1 Résultats	55
3.1.2 Conclusion	60
3.2 Oxydes de titane	62
3.2.1 Description des modèles	63
3.2.2 Résultats	64
3.2.3 Conclusion	70

4 Etude de la structure en solution de complexes dinitrosyles de fer	72
4.1 Analyse des données EXAFS	74
4.2 Calcul théorique de la structure de quelques complexes	83
4.2.1 Bases et Potentiels utilisés. Détails techniques des calculs	83
4.2.2 Les fragments $FeNO$, $FeNO^+$ et $FeNO^-$	84
4.2.3 Effet de ligand sur la structure moléculaire de $Fe(NO)_2L_2$	86
4.2.4 Les ligands éthylène et butadiène	95
4.3 Etude théorique des effets électrostatiques dus au solvant.	99
4.3.1 Méthodologie	99
4.3.2 Résultats	100
 Conclusion	 105
 Annexes	 107
 A Le modèle de Thomas-Fermi	 108
 B Les fonctionnelles	 112
B.1 Définition	112
B.2 Les principales fonctionnelles	113
 C Les équations SW-$X\alpha$	 118
 D Autres méthodes LCAO	 123
D.1 La méthode DVM-LSD	123
D.2 La méthode LMTO	124
D.3 La méthode NUMOL	126
D.4 La méthode DMol	127
 E Fichiers de données et de résultats pour MSXAS	 128
 Bibliographie	 141

Figures

1.1	Représentation de l'approximation densité locale	22
1.2	Division du cluster moléculaire en trois régions dans la méthode SW- $X\alpha$	32
2.1	Partie radiale de l'onde du photoélectron.	41
2.2	Diagramme résumant un calcul de spectre EXAFS	48
3.1	Représentation schématique du modèle porphyrine de fer.	54
3.2	Contributions MS ($\chi_n k^2$) au spectre EXAFS du modèle porphyrine plane.	55
3.3	Module des FTA (SS et SS+MS) pour le modèle porphyrine plane	56
3.4	Principaux chemins contribuant au spectre d'absorption des porphyrines.	57
3.5	Module des FTA des signaux MS pour différentes conformations.	58
3.6	Spectre EXAFS calculé (χk^2) pour différents potentiels (porphyrine ridée).	59
3.7	FTA pour le potentiel HL (porphyrine ridée) comparée à l'expérience.	61
3.8	Spectres EXAFS théoriques (SS-SS+MS) pour l'anatase	64
3.9	Spectres EXAFS expérimental et théorique pour l'anatase	65
3.10	Spectres EXAFS expérimental et théorique (SS) pour le rutile	66
3.11	Spectres EXAFS expérimental et théorique (SS+MS) pour le rutile	67
3.12	Termes séparés de la série de diffusion pour le rutile	68
3.13	Effet des très longs chemins linéaires sur le spectre du rutile	69
4.1	Géométrie des ligands nitrosyles en fonction de l'hybridation de l'azote	73
4.2	FTA des spectres théorique et expérimental de $Fe(NO)_2(PPh_3)_2$	76
4.3	FTA des spectres théorique et expérimental de $Fe(NO)_2(PPh_3)Cl$	77
4.4	FTA des principales contributions pour $Fe(NO)_2$ (angle $FeNO$ linéaire)	79
4.5	FTA théoriques ($\alpha_{FeNO}=180^\circ$ ou 166°) et expérimentale de $Fe(NO)_2(CO)_2$	80
4.6	Spectre EXAFS théorique ($\alpha_{FeNO}=166^\circ$) et expérimental de $Fe(NO)_2(CO)_2$	81
4.7	Représentation du complexe $Fe(NO)_2(CO)_2$	91
4.8	Orbitales moléculaires pour $Fe(NO)_2L_2$ (résultats BP)	92
4.9	Représentation du complexe $Fe(NO)_2(C_4H_6)$	98

4.10	Valeurs des composants $-\frac{1}{2} \langle R_l^m \rangle \langle M_l^m \rangle$ en fonction de α_{FeNO}	101
4.11	Différence de densité électronique $\rho = \rho_{solv} - \rho_{vide}$ pour $Fe(NO)_2(CO)_2$. .	103
D.1	Choix des cellules pour une molécule diatomique dans la méthode LMTO .	125

Tableaux

3.1	Paramètres de fit EXAFS et données cristallographiques pour l'anatase . . .	65
4.1	Géométries expérimentales de quelques composés dinitrosyles de fer	74
4.2	Rayons de Muffin-tin utilisés dans les calculs	75
4.3	Valeurs de R pour les différents chemins de diffusion envisagés	75
4.4	Géométries optimisées, charges et indices de Mayer pour NO et $FeNO$. .	84
4.5	Géométries optimisées, charges et indices de Mayer pour NO^- et $FeNO^-$.	85
4.6	Géométries optimisées, charges et indices de Mayer pour NO^+ et $FeNO^+$.	86
4.7	Géométries optimisées des composés isoélectroniques de $Fe(NO)_2(CO)_2$. .	87
4.8	Géométrie optimisée pour le composé $Fe(CO)_5$	88
4.9	Géométries optimisées des composés $Fe(NO)_2L_2$ en C_{2v}	89
4.9	Géométries optimisées des composés $Fe(NO)_2L_2$ en C_{2v} (suite)	90
4.10	Populations d'orbitales atomiques pour $Fe(NO)_2L_2$ (résultats BP)	91
4.11	Charges, indices de Mayer et moments dipolaires pour $Fe(NO)_2L_2$	93
4.11	Charges, indices de Mayer et moments dipolaires pour $Fe(NO)_2L_2$ (suite)	94
4.12	Géométries optimisées, charges et indices de Mayer de $Fe(NO)_2(C_2H_4)_2$.	95
4.13	Géométries optimisées, charges et indices de Mayer de $Fe(NO)_2(C_4H_6)$. .	97
4.14	Propriétés électroniques de $Fe(NO)_2(CO)_2$ en fonction de l'angle $FeNO$.	100
4.15	Effet de solvant sur les propriétés électroniques de $Fe(NO)_2(CO)_2$	102

"Je possède un immense trésor : mon ignorance. La vaincre est une grande joie pour moi, et cette joie double quand je peux faire profiter les autres de ce que j'ai appris. Tant que je continuerai à découvrir du nouveau, la vie sera belle pour moi, mais trop courte pour tout ce que je veux apprendre."

Roberto Rossellini (1906-1977)

Metteur en scène

Introduction

Durant les dernières années, des progrès considérables ont été fait dans le domaine de la spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS) sur le plan expérimental mais aussi sur le plan théorique. Grâce au développement des sources de rayonnement synchrotron X et à celui des modèles théoriques proposés pour interpréter les données expérimentales, on peut atteindre une très bonne précision dans l'analyse des spectres comparable, dans certains cas, à celle des techniques de diffraction. De plus, la possibilité d'utiliser cette spectroscopie dans l'étude de systèmes peu ordonnés, comme par exemple les systèmes en solution ou les systèmes amorphes, rend cette technique extrêmement puissante dans le domaine de la chimie et de la physique des matériaux.

L'analyse des spectres EXAFS est généralement faite en utilisant un modèle de diffusion simple (onde plane ou sphérique). On sait cependant que les termes de diffusion multiple sont parfois importants, notamment pour les systèmes linéaires dans lesquels on a aucune chance d'obtenir une information structurale valable si on néglige leur contribution. C'est pourquoi, dans l'étude des systèmes pour lesquels la diffusion multiple est susceptible de jouer un rôle important, on a besoin d'un système de référence afin d'extraire le signal de diffusion simple en utilisant, par exemple, une méthode de différences. La présence de terme de diffusion multiple dans des systèmes non linéaires représente cependant une information extrêmement riche sur la structure du système. Quelques tentatives pour analyser ces termes ont été publiés dans la littérature. Dans notre travail, nous avons développé une méthodologie de calcul qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et nous avons écrit un logiciel de calcul et une interface graphique qui ont été installés à l'E.S.R.F. (Grenoble), dans le cadre d'un contrat entre le laboratoire de Chimie Théorique et cet organisme.

Le modèle théorique utilisé, basé sur la méthode SW (Scattered Wave) et sur la diffusion multiple, a conduit récemment à une formulation générale de l'EXAFS et, malgré sa limitation à l'approximation monoélectronique, représente aujourd'hui la base la plus solide sur laquelle repose l'analyse et l'interprétation des spectres d'absorption X.

La méthode SW a été étendue à l'utilisation de potentiels plus évolués que le potentiel $X\alpha$ d'origine et qui sont ceux rencontrés dans la théorie de la fonctionnelle de la densité. Avant de présenter notre travail, nous commencerons par exposer les équations élémentaires de cette théorie. Nous décrirons également les différentes méthodes disponibles faisant usage de la théorie DFT car elles sont encore relativement peu employées en chimie par rapport aux méthodes semi-empirique ou *ab initio* plus traditionnelles.

Nous présenterons dans le chapitre 2 l'approche en diffusion multiple pour son application aux calculs des spectres EXAFS et, à la fin de ce chapitre, nous donnerons les caractéristiques du logiciel MSXAS que nous avons mis au point en collaboration avec C.R. Natoli (INFN, Frascati, Italie). Nous présenterons aussi l'interface graphique MUS-PACA, écrite dans le but de faciliter l'analyse graphique des calculs.

Nous analyserons ensuite les spectres de quelques systèmes modèle en utilisant la méthodologie développée. Les systèmes choisis sont les porphyrines de fer, dont la structure peut être définie aisément, ou les oxydes de titane, dont la structure cristalline est connue (ce dernier travail a été fait en collaboration avec A. Muñoz-Páez, Université de Séville, Espagne). Ils montrent tous des effets de diffusion multiple très intense et il nous a semblé important de tester notre méthodologie en essayant de reproduire les spectres expérimentaux de ces systèmes.

L'étude des composés dinitrosyles de fer sera présentée dans le chapitre 4. Des travaux en collaboration entre D. Ballivet-Tkatchenko et J. Goulon sont à l'origine de ce travail. Nous présenterons d'abord l'analyse des spectres EXAFS et discuterons les possibilités de notre méthodologie à prédire les angles de liaison. Ensuite, une étude théorique de la structure électronique et géométrique de ces complexes et de l'influence des ligands et du solvant sur celles-ci sera présentée. Les calculs ont été effectués au niveau *ab initio* et DFT. L'étude DFT a été faite en collaboration avec H. Chermette de l'Université de Lyon et D.R. Salahub de l'Université de Montréal qui ont mis à notre disposition le programme deMon.

Enfin, nous concluerons en rappelant les principaux résultats obtenus dans notre travail et les perspectives qu'ils ouvrent dans l'analyse quantitative des spectres d'absorption X.

"Les mathématiques sont une science dans laquelle on ne sait jamais de quoi on parle, et où l'on ne sait jamais si ce que l'on dit est vrai."

Bertrand Russel (1872-1970)
mathématicien et philosophe anglais

Chapitre 1

Les méthodes de la fonctionnelle de la densité

Les origines de la théorie remontent aux travaux de Thomas et Fermi {[1]-[5]} qui introduisirent des considérations statistiques pour approximer la distribution des électrons dans un atome. Les hypothèses émises par Thomas(1927) [1] sont les suivantes: les électrons sont distribués uniformément dans l'espace mais de manière à ce qu'il n'y en ait pas plus de deux dans chaque volume h^3 , et il y a, de plus, un champ de potentiel effectif qui est lui-même déterminé par la charge nucléaire et la distribution des électrons. L'expression du modèle de Thomas-Fermi fait intervenir la densité électronique et s'obtient à partir de ces hypothèses (voir Annexe A). Mais, l'équation de Schrödinger ayant déjà été proposée (1926), la méthode de Hartree apparaît peu après [6] et va dominer la chimie quantique. Néanmoins, l'extension de la théorie de Hartree par Fock [7], en incluant l'échange, a son parallèle dans le modèle de Thomas-Fermi lorsque Dirac montre comment y incorporer l'échange [8]. Beaucoup plus tard, en 1951, Slater [9] montre comment un résultat similaire, mais non identique à celui de Dirac, correspond à une simplification de la méthode de Hartree-Fock.

C'est la publication d'un article par Hohenberg et Kohn en 1964 [10] qui constitue les fondements de la théorie DFT (Density Functional Theory) et qui montre que pour l'état fondamental électronique d'un système, le modèle de Thomas-Fermi peut être vu comme une approximation d'une théorie exacte: *la théorie de la fonctionnelle de la densité*.

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement les équations fondamentales de cette théorie. Afin de faciliter la comparaison avec le modèle Hartree-Fock et de fixer une notation pour les différentes grandeurs physiques, nous commençons par un rappel des

quelques équations élémentaires.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer (noyaux considérés comme fixes) et en négligeant les effets relativistes, l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un système atomique ou moléculaire isolé à N électrons s'écrit:

$$\widehat{H}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

où E est l'énergie électronique, $\psi = \psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ est la fonction d'onde et \widehat{H} est l'opérateur Hamiltonien,

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^N v(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

dans lequel $v(r_i)$ est le potentiel "externe" agissant sur l'électron i limité en général au potentiel dû au noyau de charge Z_α :

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (1.3)$$

Nous employons ici les unités atomiques (l'unité de longueur est le rayon de Bohr a_0 (0,5292 Å), l'unité de charge est la charge de l'électron e et l'unité de masse est la masse de l'électron m_e). Nous pouvons écrire d'une manière plus compacte

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

où

$$\widehat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) \quad (1.5)$$

est l'opérateur d'énergie cinétique,

$$\widehat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad (1.6)$$

est l'opérateur de l'énergie d'attraction électron-noyau et

$$\widehat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.7)$$

est l'opérateur de l'énergie de répulsion électron-électron. L'énergie totale W est la somme de l'énergie électronique E et de l'énergie de répulsion noyau-noyau

$$W = E + V_{nn} \quad (1.8)$$

avec

$$V_{nn} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta<\alpha} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (1.9)$$

Il existe bien entendu beaucoup de solutions à l'équation 1.1 acceptables : ce sont les fonctions propres ψ_k correspondant aux valeurs propres E_k . L'ensemble des ψ_k est une base complète et on peut toujours les prendre orthogonales et normalisées,

$$\int \psi_k^* \psi_l dx^N = \langle \psi_k | \psi_l \rangle = \delta_{kl} \quad (1.10)$$

Nous noterons la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_0 et l'énergie correspondante E_0 . Ici, $\int dx^N$ signifie que l'on effectue une intégration sur $3N$ coordonnées spatiales et une sommation sur N coordonnées de spin. Les coordonnées x_i de l'électron i comprennent les coordonnées d'espace r_i et les coordonnées de spin s_i .

Dans le modèle Hartree-Fock [6, 7], on fait l'hypothèse que ψ peut s'approximer par un produit antisymétrisé (*déterminant de Slater*) de N spinorbitales $\psi_i(x)$, chacune étant un produit d'une orbitale $\Phi_k(r)$ et d'une fonction de spin $\sigma(s) = \alpha(s)$ ou $\beta(s)$

$$\begin{aligned} \psi_{HF} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1\psi_2\dots\psi_N] \end{aligned} \quad (1.11)$$

et on cherche les orbitales ψ_i orthonormées de manière à minimiser l'énergie électronique. L'intégrale de normalisation $\langle \psi_{HF} | \psi_{HF} \rangle$ étant égale à 1, la valeur de l'énergie est donnée par

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \widehat{H} | \psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.12)$$

avec

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx \quad (1.13)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (1.14)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (1.15)$$

Pour un système à couche fermée (pas d'électron célibataire), on utilise en général la *méthode de Hartree-Fock restreinte* (RHF) où les N orbitales ψ_i comprennent $N/2$ orbitales de la forme $\Phi_k(r)\alpha(s)$ et $N/2$ orbitales de la forme $\Phi_k(r)\beta(s)$. Pour un système à couche ouverte (un ou plusieurs électrons célibataires), on peut utiliser la *méthode de Hartree-Fock non restreinte* (UHF). Dans ce cas, les fonctions d'espace de spinorbitales de spin α peuvent être différentes des fonctions d'espace de spinorbitales de spin β . Notons que l'orthogonalité entre toutes les spinorbitales de type α et celles de type β reste valable.

Dans la pratique, les orbitales ψ_i sont développées sur une base de fonctions monoélectroniques $\varphi_p(r)$ (approximation LCAO). L'équation de Schrödinger est ainsi transformée en un problème matriciel aux valeurs propres dans lequel les éléments de matrice font intervenir les intégrales suivantes:

intégrales de recouvrement

$$S_{pq} \equiv \int \varphi_p^*(r) \varphi_q(r) dr \quad (1.16)$$

intégrales d'énergie cinétique

$$T_{pq} \equiv \int \varphi_p^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_q(r) dr \quad (1.17)$$

intégrales d'attraction électron-noyau

$$(A|pq) \equiv \int \varphi_p^*(r_1) \frac{1}{r_{1A}} \varphi_q(r_1) dr_1 \quad (1.18)$$

intégrales de répulsion électron-électron

$$(pq|rs) \equiv \int \int \varphi_p^*(r_1) \varphi_q(r_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_r(r_2) \varphi_s^*(r_2) dr_1 dr_2 \quad (1.19)$$

Le fait que la fonction d'onde obtenue, même en multipliant les paramètres variationnels (limite Hartree-Fock), ne prend pas en compte la corrélation qui existe entre le mouvement des divers électrons, entraîne que l'énergie calculée a une valeur nécessairement supérieure à la valeur exacte. La différence est appelée *énergie de corrélation*:

$$E_{corr}^{HF} = E - E_{HF} \quad (1.20)$$

On divise habituellement les effets de corrélation électronique en deux catégories: la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. La corrélation dynamique correspond à la corrélation qui existe entre le mouvement des électrons résultant de l'interaction Coulombienne entre les électrons. La corrélation non dynamique se rapporte aux autres déficiences de la fonction d'onde comme l'incapacité à décrire la dissociation ou les dégénérescences correctement.

Il existe plusieurs méthodes générales pour en tenir compte [11]:

- l'interaction de configuration (CI) consiste à faire une combinaison de plusieurs déterminants de Slater. Cela nous conduit à deux calculs variationnels successifs, le premier pour définir les orbitales moléculaires et le second pour déterminer le poids des configurations (déterminants) dans la fonction d'onde.

- la méthode MCSCF (MultiConfigurational SCF) consiste à faire ces deux calculs variationnels simultanément.

- la méthode CASSCF (Complete Active Space SCF), elle consiste en un calcul CI incluant toutes les configurations qui peuvent être formées quand un nombre d'électrons de valence est distribué parmi un ensemble d'orbitales de valence (interaction de configuration complète dans l'espace de valence).

- la méthode de liaison de valence (valence bond) utilise la combinaison des fonctions associées aux différentes formes mésomères du système.

- les techniques de perturbation (Moller-Plesset) consiste à ajouter dans l'hamiltonien un ou plusieurs termes de perturbation.

Pour un système de taille moyenne (comportant, par exemple, une vingtaine d'atomes), toutes ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul (proportionnel à n^5 , n étant le nombre de fonctions de base) et en capacité de stockage. Les méthodes de la fonctionnelle de la densité qui, comme nous allons le voir, permettent la prise en compte de la

corrélation, constituent une alternative intéressante pour incorporer la corrélation dans les calculs quantiques et cela avec des temps de calcul moins importants.

1.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien 1.2, l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle énergie $E[\psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $v(r)$ fixe complètement l'Hamiltonien. Ainsi, N et $v(r)$ déterminent toutes les propriétés de l'état fondamental (nous considérerons ici uniquement les états fondamentaux non dégénérés, la dégénérescence ne présentant guère de difficultés supplémentaires).

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn [10] établit que *le potentiel externe $v(r)$ est déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$* . Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que $\rho(r)$ détermine aussi la fonction d'onde ψ de l'état fondamental et toutes les propriétés électroniques du système.

La démonstration de ce théorème est très simple. Il suffit d'utiliser le principe de l'énergie minimale pour l'état fondamental. Considérons la densité électronique $\rho(r)$ pour l'état fondamental non dégénéré d'un système à N électrons. Elle détermine N par

$$\int \rho(r) dr = N \quad (1.21)$$

Si il existait deux potentiels externes v et v' différent de plus d'une constante, chacun donnant la même densité ρ pour son état fondamental, nous devrions avoir deux Hamiltoniens \widehat{H} et \widehat{H}' pour lesquels les densités de l'état fondamental seraient identiques alors que les fonctions d'onde normalisées ψ et ψ' seraient différentes. Prenons ψ' comme une fonction d'essai pour \widehat{H} . Nous aurions alors, en utilisant le principe variationnel,

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \psi' | \widehat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \widehat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \widehat{H} - \widehat{H}' | \psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \end{aligned} \quad (1.22)$$

où E_0 et E'_0 sont les énergies de l'état fondamental pour \widehat{H} et \widehat{H}' , respectivement. De même, prenons ψ comme une fonction d'essai pour \widehat{H}' ,

$$\begin{aligned} E'_0 &< \langle \psi | \widehat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \widehat{H}' - \widehat{H} | \psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \end{aligned} \quad (1.23)$$

En additionnant 1.22 et 1.23, nous obtiendrions cette contradiction: $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$. Par conséquent, il ne peut y avoir deux v différents donnant la même densité ρ pour leurs états fondamentaux.

Ainsi, ρ détermine bien N et v et, de ce fait, toutes les propriétés de l'état fondamental, comme par exemple l'énergie cinétique $T[\rho]$, l'énergie potentielle $V[\rho]$ et l'énergie totale $E[\rho]$. Nous pouvons donc écrire l'énergie E_v (l'indice v montrant la dépendance explicite en v),

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(r) v(r) dr + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (1.24)$$

où

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.25)$$

Nous pouvons écrire

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{terme non classique} \quad (1.26)$$

où $J[\rho]$ est la répulsion classique entre électrons (voir eq. A.3, Annexe A). Le terme non classique est une quantité très importante qui représente l'énergie d'échange-corrélation.

Le second théorème de Hohenberg-Kohn [10] nous donne un principe variationnel pour la densité électronique: *Pour une densité d'essai $\tilde{\rho}(r)$, telle que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$,*

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (1.27)$$

où $E_v[\tilde{\rho}]$ est la fonctionnelle énergie de 1.24. Ce principe est analogue au principe variationnel pour les fonctions d'onde. Pour démontrer ce théorème, notons que le précédent assure que $\tilde{\rho}$ détermine son propre potentiel \tilde{v} , et la fonction d'onde $\tilde{\psi}$, laquelle peut être prise comme fonction d'essai pour le problème d'un système ayant un potentiel externe v . Ainsi,

$$E_0 \leq \langle \tilde{\psi} | \widehat{H} | \tilde{\psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E_v[\tilde{\rho}] \quad (1.28)$$

En considérant $E_v[\rho]$ différentiable, le principe variationnel 1.27 exige que la densité de l'état fondamental satisfasse le principe stationnaire

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r)dr - N \right] \right\} = 0 \quad (1.29)$$

ce qui donne l'équation d'Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (1.30)$$

La quantité μ représente le *potentiel chimique*.

Dans ces deux théorèmes, la densité électronique est associée étroitement à l'état fondamental. D'après cela, nous définissons une densité comme *v-représentable* par la densité associée à la fonction d'onde antisymétrique de l'état fondamental d'un hamiltonien de la forme 1.2 avec quelques potentiels externes $v(r)$ (pas nécessairement un potentiel Coulombien). Ainsi, quand nous disons que toutes les propriétés de l'état fondamental sont fonctionnelles de la densité électronique, il faut comprendre que celles-ci sont définies seulement pour des densités *v-représentable*. Il y a également une autre condition : la *N-représentabilité*. Une densité est *N-représentable* si elle peut être obtenue à partir de quelques fonctions d'onde antisymétrique. Cette condition est évidemment nécessaire à la *v-représentabilité*.

Si nous connaissons la fonction $F_{HK}[\rho]$ exacte, 1.24 serait une équation exacte pour la densité électronique de l'état fondamental. Remarquons que la fonction $F_{HK}[\rho]$ de 1.25 est définie indépendamment du potentiel externe $v(r)$: cela veut dire que $F_{HK}[\rho]$ est une fonctionnelle de la seule fonction $\rho(r)$. Une fois que nous avons une forme explicite (approximative ou exacte) pour $F_{HK}[\rho]$, nous pouvons appliquer cette méthode à

n'importe quel système. L'équation 1.30 représente l'équation de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans cette reformulation de la mécanique ondulatoire, la densité électronique joue un rôle clé. Cependant, la dépendance de F_{HK} en ρ n'est pas connue et il faut donc faire des approximations.

1.2 L'approximation "densité locale de spin"

Kohn et Sham [12] ont décrit un développement permettant d'obtenir un ensemble d'équations de travail. Ils ont, tout d'abord, séparé dans $F_{HK}[\rho]$ (que l'on nommera $F[\rho]$) l'énergie classique Coulombienne :

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr' dr + G[\rho] \quad (1.31)$$

où la nouvelle fonctionnelle $G[\rho]$ contient l'énergie cinétique et tous les termes dûs à l'échange et la corrélation. On peut remarquer que le premier terme contient également la self-interaction, c'est à dire les termes J_{ii} de l'eq. 1.12. Ceci sera discuté dans la section 1.3.1 . Pour en revenir à $G[\rho]$, on peut donc l'écrire sous la forme

$$G[\rho] \equiv T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.32)$$

où $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction de densité $\rho(r)$ et où $E_{xc}[\rho]$ contient les énergies d'échange et de corrélation du système avec interaction (c'est à dire les énergies habituelles d'échange et de corrélation plus la différence de l'énergie cinétique entre les systèmes avec interaction et sans interaction de densité $\rho(r)$). Si, maintenant, l'énergie est soumise à la condition de normalisation,

$$\int \delta\rho(r) dr = 0 \quad (1.33)$$

nous obtenons l'équation d'Euler suivante :

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(r)} + v(r) + v_c(\rho(r)) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(r)} = 0 \quad (1.34)$$

avec

$$v_c(\rho(r)) = \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad (1.35)$$

L'équation 1.34 est exacte. Cependant, elle contient encore une fonctionnelle inconnue $E_{xc}[\rho]$. A présent, si nous appliquons la D.F.T. à un système de particules sans interaction se déplaçant dans un potentiel externe défini par les trois derniers termes de l'équation 1.34, nous obtiendrons la même équation d'Euler puisqu'un système sans interaction n'a pas d'échange ou de corrélation et que T_s est définie comme l'énergie cinétique sans interaction. De plus, pour des particules sans interaction, l'équation de Schrödinger peut être morcelée. Donc, nous pouvons exprimer la D.F.T. par les équations suivantes (analogues aux équations de Hartree) :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + v_c(\rho(r)) + v_{xc}(\rho(r)) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (1.36)$$

où

$$v_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(r)} \quad (1.37)$$

et

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (1.38)$$

Les équations de Kohn-Sham 1.36 à 1.38 sont encore exactes. Pour aller plus loin, nous devons faire des approximations. Si $\rho(r)$ varie suffisamment lentement, nous pouvons introduire pour $E_{xc}[\rho]$ l'approximation densité locale (L.D.A.)

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (1.39)$$

où $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange et de corrélation (incluant le terme résiduel de l'énergie cinétique) par particule d'un gaz d'électron homogène (avec interaction) de densité $\rho(r)$. Le potentiel d'échange-corrélation entrant dans les équations L.D.A. de Kohn-Sham est donc

$$v_{xc}(\rho(r)) = \frac{d[\rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r))]}{d\rho(r)} \quad (1.40)$$

L'approximation L.D.A. ou sa généralisation au spin polarisé, l'approximation "densité locale de spin" (L.S.D.), fournit une moyenne des effets d'échange et de corrélation, calculés sur la base d'un comportement local identique au gaz d'électrons uniforme, dans un ensemble d'équations de type Hartree lesquelles contiennent uniquement des opérateurs locaux pour le potentiel. Ceci est représenté sur la Figure 1.1 .

La forme spécifique des équations L.S.D. dépend du traitement de l'échange et de la corrélation dans le calcul pour un gaz d'électrons. Si l'on considère uniquement l'échange [12, 13], on a

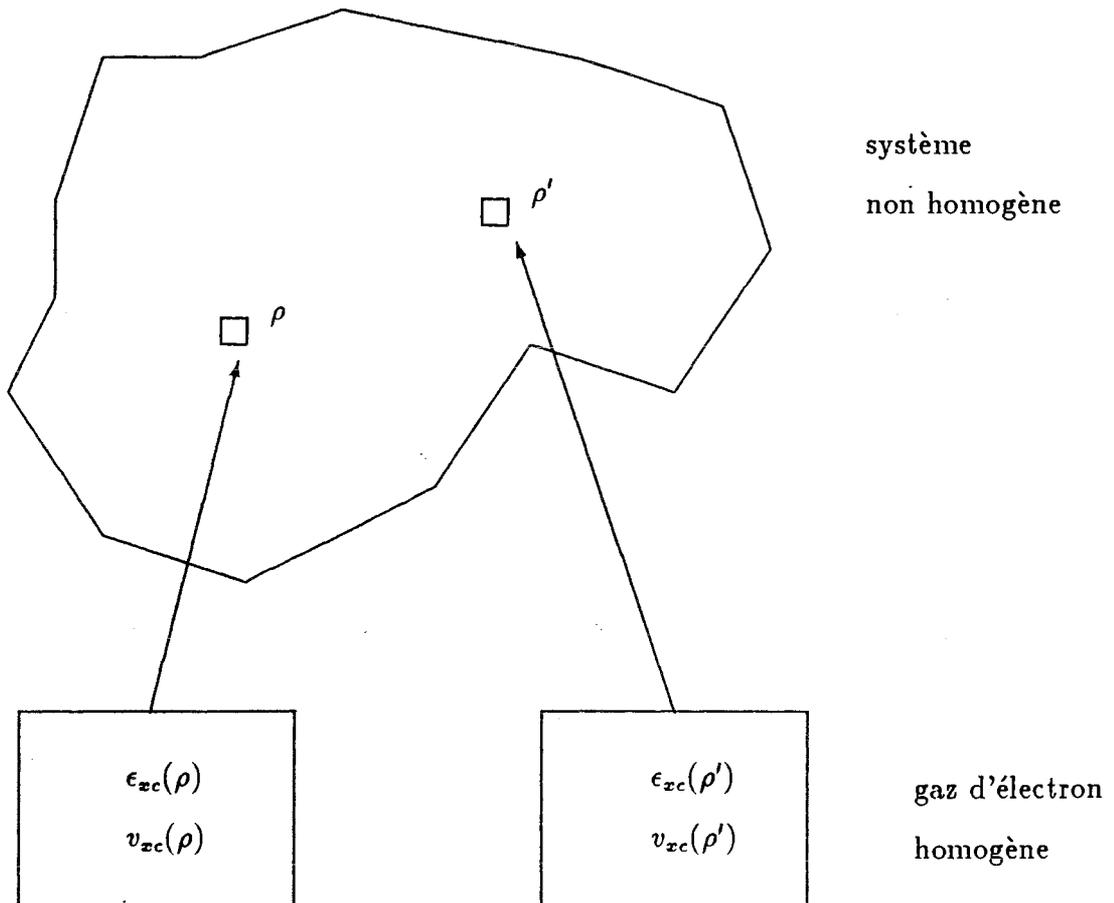
$$v_x^\dagger(\rho^\dagger(r)) = -\frac{2}{3} \left(\frac{81}{4\pi} \right)^{1/3} (\rho^\dagger(r))^{1/3} \quad (1.41)$$

avec une expression similaire pour $v_x^\dagger(\rho^\dagger(r))$. Ce potentiel d'échange diffère du potentiel d'échange de Slater [14, 15, 9]. Ce dernier provient des équations monoélectroniques de Hartree-Fock en moyennant le trou de Fermi et en introduisant l'approximation L.S.D. Gaspar [13] a fait ces approximations dans l'expression de l'énergie totale de Hartree-Fock et il a appliqué le principe variationnel en utilisant le potentiel de l'équation 1.41. Malheureusement, ce travail est resté inaperçu de nombreuses années. La "redécouverte" de l'équation 1.41 par Kohn et Sham en 1965 conduit à beaucoup de comparaisons avec les potentiels d'échange de Slater et de Gaspar-Kohn-Sham et, finalement à l'introduction d'un paramètre α pour obtenir la méthode $X\alpha$ [14, 15].

Evidemment, l'article de Kohn-Sham représentait bien plus qu'une simple redécouverte d'une méthode de Hartree-Fock approximative. Elle est profondément basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et a ouvert une voie pour le traitement approximatif des effets de corrélation à travers l'utilisation de l'approximation L.S.D. en conjonction avec les calculs dans un gaz d'électrons.

De nombreux potentiels d'échange-corrélation ont été proposés ([14, 15], {[16]-[28]}), certains {[22]-[26]} incluant des traitements relativistes (voir Annexe B). Les références [20] et [21] sont des paramétrisations de calculs Monte-Carlo exacts pour le gaz d'électrons et sont considérés comme représentant strictement la limite de l'approximation L.S.D. .

Peu de comparaisons ont été faites entre les résultats de calculs $X\alpha$ et ceux basés sur des potentiels plus élaborés. Néanmoins, il y a eu quelques calculs (potentiels d'ionisation



$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_c + v_{xc}\right)\psi_i = \epsilon_i\psi_i$$

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i^2(r)$$

Figure 1.1: Représentation de l'approximation densité locale

atomiques [29], géométries d'équilibre, fréquences de vibration et énergies de liaison des molécules diatomiques [30], adsorption de O_2 sur des clusters d'argent [31]) montrant que les résultats provenant des divers potentiels sont relativement proches, ce qui justifie l'utilisation du potentiel $X\alpha$ dans des études qualitatives.

Cependant, le potentiel de type $X\alpha$ s'avère insuffisant pour traiter correctement les systèmes présentant une couche ouverte (densité de spin trop importante) ainsi que les molécules comportant un ou plusieurs atomes métalliques. L'utilisation des potentiels VWN [20] et PZ [21], qui représentent la limite de l'approximation locale, n'est pas sensiblement plus coûteuse et, par conséquent, ces deux potentiels sont devenus les références standards. Si un problème LSD-VWN a été résolu correctement, toutes les erreurs restantes peuvent être attribuées aux effets non locaux.

L'analyse des systèmes simples (atomes et petites molécules) a conduit à une connaissance étendue de la précision et des limitations de l'approximation L.S.D. . Les calculs L.S.D. avec uniquement l'échange ($X\alpha$ avec $\alpha = \frac{2}{3}$) sous-estiment l'énergie d'échange, typiquement de 10% ou plus [32]. L'énergie de corrélation L.S.D. est, elle, surestimée, habituellement par un facteur 2 ou plus. L'erreur absolue dans l'énergie d'échange est plus grande, d'environ un facteur 3, que celle dans l'énergie de corrélation. Bien sûr, les contributions les plus importantes à ces erreurs résultent des électrons de coeur, pour lesquels la densité varie rapidement. Donc, les différences d'énergie qui sont les grandeurs utilisées habituellement dans les problèmes chimiques, bénéficient d'une annulation des erreurs.

Signalons à ce propos le travail de Jones et Gunnarsson [33, 34] qui ont présenté une analyse intéressante de l'approximation locale pour l'échange. Ils ont trouvé que les erreurs les plus sérieuses accompagnent des changements dans la structure nodale angulaire des fonctions d'onde pour les deux états impliqués dans la différence d'énergie. Le point de référence pour l'échange est évidemment le traitement Hartree-Fock et, d'un point de vue pragmatique, ce n'est pas nécessairement souhaitable de reproduire ce comportement. Par exemple, on a expliqué le succès des méthodes LSD limitées aux termes d'échange par l'utilisation d'une approximation locale pour le calcul de ces termes qui, d'une certaine manière, introduirait les effets dus à la corrélation électronique [35].

1.3 Au delà de l'approximation locale

L'approximation LSD fournit un niveau d'approximation utile pour une variété de systèmes et de propriétés. Elle a des avantages par rapport à la théorie HF puisqu'elle est moins coûteuse en temps de calcul et qu'elle prend en compte partiellement la corrélation grâce au modèle du gaz d'électrons. Son principal inconvénient est qu'il n'existe pas de méthode rigoureuse et pratique pour corriger les erreurs inhérentes à l'approximation locale. Les techniques existantes peuvent être classées en trois catégories. Les méthodes de correction self-interaction (SIC) en sont une. Ce ne sont pas, à proprement parler, des méthodes de la fonctionnelle de la densité puisque des corrections individuelles d'orbitale sont comprises. La deuxième catégorie utilise l'échange exact (HF) et une approximation locale (ou locale plus SIC) pour l'énergie de corrélation. Enfin, la troisième catégorie fait intervenir un développement sur le gradient de la densité pour les énergies d'échange et de corrélation afin de prendre en compte l'inhomogénéité de la distribution électronique.

1.3.1 Les corrections self-interaction (SIC)

Dans l'approximation Hartree-Fock, la théorie de la fonction d'onde la plus simple impliquant une fonction d'onde antisymétrique, l'énergie de répulsion électronique d'un système à N électrons est donnée par

$$\langle V_{ee}^{HF} \rangle = \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.42)$$

avec J_{ij} et K_{ij} définis respectivement par les expressions 1.14 et 1.15. Puisque $K_{ii} = J_{ii}$, on peut écrire 1.42 avec une somme sans restriction

$$\langle V_{ee}^{HF} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.43)$$

Les intégrales "self-échange" K_{ii} servent uniquement à annuler les intégrales "self-Coulomb" J_{ii} .

Etant donné la densité électronique,

$$\rho(r_1) = \sum_i^N \psi_i^*(r_1) \psi_i(r_1) \quad (1.44)$$

$\langle V_{ee}^{HF} \rangle$ peut s'écrire

$$\langle V_{ee}^{HF} \rangle = \frac{1}{2} \int \int \rho(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \rho(r_2) dr_1 dr_2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} \quad (1.45)$$

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, il est naturel de définir l'énergie Coulombienne E_C par le premier terme de la partie droite de 1.45. La fonctionnelle exacte de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ annule les répulsions "self-Coulomb" erronées

aussi bien qu'elle prend garde aux effets véritables d'échange et de corrélation. Evidemment, la fonctionnelle approximative utilisée dans la méthode LSD ne le fait pas aussi exactement. Dans un traitement LSD d'un système monoélectronique, l'énergie Coulombienne n'est pas exactement annulée par l'énergie d'échange-corrélation ¹.

Perdew et Zunger (PZ) [21] ont dressé la liste des insuffisances de l'approximation LSD pouvant être attribuées aux termes de self-interaction erronés. Ils ont alors proposé une correction self-interaction d'orbitale. La liste de ces défauts donnés par PZ est:

- (i) Alors que l'énergie totale LSD d'une surface métallique est trop petite quand on la compare avec la valeur exacte {[36]-[39]}, l'énergie LSD des atomes est trop élevée [40]. En outre, la correction d'ordre le plus faible pour l'énergie LSD d'échange-corrélation prédite par la théorie à plusieurs corps, comme la correction du gradient [41], est positive et donc son inclusion ne peut que rendre pire l'accord entre les énergies des atomes calculées et l'expérience.
- (ii) Pour les atomes [40], l'importance de l'échange est sous-estimée de dix à quinze pour cent dans la théorie LSD. Quant à l'énergie de corrélation, elle est surestimée de cent à deux cent pour cent.
- (iii) Les ions négatifs expérimentalement stables sont prédits comme instables par la théorie LSD [42, 43].
- (iv) Le comportement du potentiel LSD monoélectronique à longue distance pour les ions de charge Q est $-Q/r$, au lieu de la limite correcte du point de vue électrostatique de $-(Q + 1)/r$.
- (v) Les bandes d'énergie dans les métaux ferromagnétiques [44] calculées en LSD sont souvent beaucoup plus grandes que les valeurs observées.
- (vi) Les énergies totales LSD favorisent à tort la configuration $d^{n-1}s^1$ par rapport à la configuration $d^{n-2}s^2$ pour les atomes de transitions $3d$ [45]. En plus, l'ordre LSD des niveaux s et d dans la configuration $d^{n-1}s^1$ des éléments Sc à Mn est inversé par rapport au calcul HF.

Pour voir ces défauts dans la perspective relative aux nombreux succès de la théorie, Salahub [46] a fait quelques remarques sur chaque point de cette liste, que nous rapportons ici:

- (i) Beaucoup d'erreurs proviennent des électrons de coeur, pour lesquels SIC et toute autre correction non locale sont les plus grandes. Pour les différences d'énergie faisant intervenir des changements dans les couches de valence, ces erreurs tendent à s'annuler.

¹Il n'y a pas de séparation rigoureuse de l'échange et de la corrélation en DFT puisqu'on ne travaille pas directement avec une fonction d'onde. Dans l'approximation LSD, les deux peuvent être séparés en référence à un calcul HF pour un gaz d'électrons homogène.

- (ii) D'un point de vue pragmatique, la séparation des contributions d'échange et de corrélation est sans grande importance. En effet, prendre l'échange exact de Hartree-Fock est souvent un très mauvais point de départ (la théorie LSD avec l'échange seul ou la théorie $X\alpha$ est en général plus correct que HF).
- (iii) Ce défaut peut être contourné de deux façons. L'affinité électronique peut être évaluée par la méthode de l'état de transition de Slater [14, 15] dans laquelle on ajoute seulement un demi électron au système neutre. On sait depuis longtemps que cette méthode efface les termes de self-interaction intervenant dans les différences d'énergies orbitales et permet le calcul des potentiels d'ionisation, des affinités électroniques et des énergies de transition incluant la relaxation physique.
L'erreur pour les ions négatifs est due à la forme asymptotique du potentiel LSD. Des estimations raisonnables des affinités électroniques peuvent être obtenues en évitant à l'électron d'entrer dans la région asymptotique mal décrite, soit en imposant une barrière de potentiel [43], soit en utilisant une base finie avec des fonctions peu diffuses.
- (iv) Voir (iii)
- (v) La valeur observée provient de la spectroscopie de photoémission et, donc, fait intervenir des trous positifs. Une comparaison appropriée devrait permettre la possibilité de localisation de ce trou [47], par exemple en brisant la symétrie de Bloch.
- (vi) Les calculs LSD utilise typiquement une approximation moyenne sphérique. En réalité, les métaux de transition ont un terme de structure complexe, avec des états non sphériques. Avec une approche *ab initio*, un calcul multiconfigurationnel serait nécessaire.

Malgré ces commentaires positifs sur l'approximation LSD, le terme self-interaction résiduel représente certainement une erreur qui devrait être effacée puisqu'on développe des fonctionnelles de plus en plus précises.

La procédure proposée par PZ (suivant le travail de Lindgren [48]) effectue une soustraction de l'erreur self-interaction, orbitale par orbitale, pour produire une énergie d'échange-corrélation corrigée self-interaction.

$$E_{xc}^{SIC} = E_{xc}^{LSD}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] - \sum_{i,\sigma} \delta_{i\sigma} \quad (1.46)$$

où $\delta_{i\sigma}$ est la correction self-interaction (SIC) pour l'orbitale i de spin σ :

$$\delta_{i\sigma} = E_G[\rho_{i\sigma}] + E_{xc}^{LSD}[\rho_{i\sigma}, 0] \quad (1.47)$$

$\rho_{i\sigma}$ étant la densité associée à $\psi_{i\sigma}$ ($\rho_{i\sigma} = \psi_{i\sigma}^* \psi_{i\sigma}$). Minimiser E avec E_{xc}^{SIC} conduit à additionner, dans l'équation de Schrödinger orbitale, le terme SIC:

$$v^{SIC}(i) = - \int \frac{\rho_{i\sigma}(2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}^{\uparrow, LSD}([\rho_{i\sigma}, 0]) \quad (1.48)$$

Puisque nous avons un opérateur pour chaque spinorbitale, l'équation doit être résolue plusieurs fois et les problèmes d'orthogonalité doivent être envisagés. A la différence de l'énergie LSD, l'énergie LSD-SIC n'est pas invariante face à une transformation unitaire parmi les orbitales occupées.

La correction self-interaction améliore les énergies totales, d'échange et de corrélation et des énergies de formation exactes sont trouvées pour les ions négatifs puisque le comportement du potentiel à grande distance est correct.

Un travail ultérieur sur cette correction a été réalisé par Harrison, Lin et al. {[49]-[55]}. Harrison [52] a fait remarquer que PZ avaient utilisé des expressions en termes sphériques pour l'énergie totale et a montré que dans des calculs SIC-LSD, cela peut représenter une approximation appréciable, ceci venant du fait que cette correction n'est pas invariante dans une transformation unitaire des orbitales. Il a suggéré de calculer la correction pour un champ central (non sphérique) et d'incorporer ces orbitales dans l'approximation sphérique usuelle pour le reste de la fonctionnelle énergie.

1.3.2 Echange Hartree-Fock et Corrélation locale et/ou SIC

Plusieurs auteurs {[32],[56]-[72]} ont essayé d'utiliser des approches du type de la fonctionnelle de la densité pour l'énergie de corrélation uniquement. Si on conserve l'expression Hartree-Fock pour l'échange, il s'ensuit que les intégrales self-Coulomb sont convenablement annulées par la partie self-échange. On retourne donc au niveau HF comme point de référence. L'exigence en calcul est du même ordre que celle du calcul HF. Si on utilise l'approximation locale pour la corrélation,

$$E_c = \int \rho \epsilon_c[\rho] d\tau \quad (1.49)$$

où ϵ_c est la densité d'énergie de corrélation du gaz d'électron homogène, alors

- (a) les énergies de corrélation sont surestimées par un facteur 2,
- (b) les différences d'énergie de corrélation entre systèmes à couche fermée sont décrites extrêmement bien et,
- (c) des résultats peu satisfaisants sont obtenus pour des différences d'énergie de corrélation entre des systèmes à couche fermée et des systèmes à couche ouverte.

La source principale de l'erreur était attribuée à l'énergie self-corrélation résiduelle (l'électron est traité comme un fluide continu et l'énergie de corrélation est calculée entre différentes parties de cette densité [62]). Différentes méthodes ont été essayées [60, 61] {[64]-[68]}. Ce que Stoll et al. [68] ont fait, c'est d'utiliser l'approximation LSD:

$$E_c = \int (\rho_\uparrow + \rho_\downarrow) \epsilon_c(\rho_\uparrow + \rho_\downarrow) d\tau \quad (1.50)$$

mais en soustrayant les contributions provenant des électrons de même spin, donc en excluant les termes self-corrélation (aussi bien que toute corrélation entre électrons de même spin). Leur expression finale est

$$E_c = \int (\rho_\uparrow + \rho_\downarrow) \epsilon_c(\rho_\uparrow + \rho_\downarrow) d\tau - \int \rho_\uparrow \epsilon_c(\rho_\uparrow, 0) d\tau - \int \rho_\downarrow \epsilon_c(0, \rho_\downarrow) d\tau \quad (1.51)$$

Cette approche réduit les erreurs sur l'énergie de corrélation pour les atomes de dix pour cent en utilisant le potentiel de corrélation de Gunnarsson-Lundqvist qui n'est pas, malheureusement, le plus précis [32].

Vosko et Wilk [32] ont examiné un grand nombre de fonctionnelles pour l'énergie de corrélation SIC construites de manière à obtenir une énergie de corrélation nulle pour un système monoélectronique. Ainsi, ils préfèrent l'expression

$$\begin{aligned} E_c^A[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] &= E_c^{LSD}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] - \sum_\sigma N_\sigma E_c^{LSD}[\rho_\sigma/N_\sigma, 0] \\ &= \sum_\sigma \int \rho_\sigma [\epsilon_c(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) - \epsilon_c(\rho_\sigma/N_\sigma, 0)] \end{aligned} \quad (1.52)$$

où N_σ est le nombre total d'électron de spin σ . Cela peut être vu comme un effacement de la self-corrélation des N_σ distributions électroniques, chacune de densité ρ_σ/N_σ , similaire à l'esprit de la correction de Fermi-Amaldi [73] dans la théorie de Thomas-Fermi. Cette approche a été appliquée à de nombreux atomes. Vosko et Wilk ont conclu que l'approche HF plus corrélation locale (LC) est supérieure à l'approche LSD pour le calcul des énergies totales et de $\rho_\sigma(r)$ mais que les effets non locaux restent substantiels pour $\rho(r)$ même si les termes SIC sont inclus. Pour les propriétés physiques qui dépendent de différences, l'approche HF + LC apparaît comme une alternative simple aux calculs CI mais reste néanmoins plus coûteuse en calculs que l'approche SIC-LSD.

Tout récemment, une nouvelle correction de ce type a été proposée par Becke [74] qu'il nomme théorie "half-and-half". Il s'agit de prendre pour l'énergie d'échange corrélation l'expression:

$$E_{XC} \simeq \frac{1}{2} E_X + \frac{1}{2} U_{XC}^{LSDA} \quad (1.53)$$

où E_X est l'énergie exacte d'échange du déterminant construit avec les orbitales de Kohn-Sham et U_{XC}^{LSDA} représente l'approximation locale faisant intervenir l'énergie potentielle d'échange corrélation au lieu de l'énergie totale d'échange corrélation.

$$U_{XC}^{LSDA} = \int u_{XC}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] d^3r \quad (1.54)$$

Cette nouvelle approche a été testée avec succès sur des atomes et quelques molécules [74].

1.3.3 Les corrections de gradients

Le potentiel d'échange-corrélation exact (Kohn-Sham) est certainement non local et doit dépendre de la distribution électronique complète plutôt que de la valeur de ρ en

un point donné. Ainsi, pour aller au delà de l'approximation locale, il semble naturel de développer une théorie faisant intervenir les dérivées spatiales de ρ avec ρ elle-même. Plusieurs développements sont basés sur la correction d'énergie cinétique proposée par von Weizsäcker [75] pour le gaz d'électrons.

- Herman et al. [76, 77] ont développé la méthode $X\alpha\beta$ dans laquelle l'énergie est donnée par

$$E_{X\alpha\beta} = E_{X\alpha} - \beta \int \left(\frac{(\nabla\rho_{\uparrow})^2}{\rho_{\uparrow}^{4/3}} + \frac{(\nabla\rho_{\downarrow})^2}{\rho_{\downarrow}^{4/3}} \right) dr \quad (1.55)$$

β étant un nouveau paramètre avec une valeur voisine de 0,003. Cette formule a été aussi utilisée par Becke [78, 79] qui a également suggéré [80, 81] une correction de gradient semi-empirique pour l'échange, ce qui conduit à l'expression

$$\epsilon_{\mathbf{x}}^{\sigma}(1) = f_{\mathbf{x}}^{\sigma}(1) - \frac{\beta[\nabla\rho^{\sigma}(1)]^2}{[\rho^{\sigma}(1)]^{4/3}} \left(1 + \frac{\gamma[\nabla\rho^{\sigma}(1)]^2}{[\rho^{\sigma}(1)]^{8/3}} \right)^{-1} \quad (1.56)$$

avec $\beta = 0,0036$ et $\gamma = 0,004$, $f_{\mathbf{x}}^{\sigma}$ étant l'approximation locale pour l'échange $E_{X\alpha}^{\sigma}$

$$f_{\mathbf{x}}^{\sigma} = E_{X\alpha}^{\sigma} = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int (\rho^{\sigma})^{4/3} d^3r \quad (1.57)$$

- Langreth et Mehl (LM) [82] ont suggéré une correction pour la corrélation

$$a \int dr [\nabla\rho(r)]^2 [\rho(r)]^{-4/3} (e^{-F} + 9f^2) \quad (1.58)$$

où $F = b|\nabla\rho(r)|[\rho(r)]^{-7/6}$, $a = \pi/8(3\pi^2)^{4/3}$, $b = (9\pi)^{1/6}f$ et f est un paramètre ajustable avec une valeur proposée de 0,15. Cette dernière correction a été reprise par Perdew [83] sous la forme:

$$E_c[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3r \rho(r) \epsilon_c(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \int d^3r d^{-1} e^{-\Phi} C(\rho(r)) |\nabla\rho(r)|^2 / \rho(r)^{4/3} \quad (1.59)$$

où

$$d = 2^{1/3} \left[\left(\frac{1+\xi}{2} \right)^{5/3} + \left(\frac{1-\xi}{2} \right)^{5/3} \right]^{1/2} \quad (1.60)$$

$$\Phi = 1.745 \tilde{f} [C(\infty)/C(\rho(r))] |\nabla\rho(r)| / \rho(r)^{7/6} \quad (1.61)$$

$$C(\rho(r)) = 0.001667 + \frac{(0.002568 + \alpha r_s + \beta r_s^2)}{(1 + \gamma r_s + \delta r_s^2 + 10^4 \beta r_s^3)} \quad (1.62)$$

avec

$$\xi = \frac{(\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})}{\rho(r)} \quad (1.63)$$

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho r} \quad (1.64)$$

L'énergie de corrélation par particule d'un gaz d'électron homogène $\epsilon_c(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ provient de la paramétrisation des résultats de Ceperley-Alder [84]. Le paramètre $\tilde{f} = 0.11$ est choisi de manière à fitter l'énergie de corrélation exacte de l'atome de néon [85]. C'est cette formulation qui est utilisée dans le logiciel deMon [86].

- Nous pouvons également citer la correction pour l'échange proposée par Perdew [87]

$$E_x[\rho] = A_x \int d^3r \rho^{4/3} F(s) \quad (1.65)$$

où

$$\begin{aligned} A_x &= -\frac{3}{4}(3/\pi)^{4/3} \\ F(s) &= (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{1/15} \end{aligned} \quad (1.66)$$

avec

$$\begin{aligned} s &= \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho} \\ k_F &= (3\pi^2\rho)^{1/3}, \end{aligned} \quad (1.67)$$

ainsi que celle proposée par Becke [88]

$$E_X = E_X^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3r \quad (1.68)$$

où β est une constante et

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (1.69)$$

Ce sont ces deux corrections pour l'échange qui sont disponibles dans le logiciel deMon [86].

- Enfin, il y a peu de temps, une nouvelle correction de gradient au premier ordre pour l'énergie d'échange a été proposée et testée sur quelques atomes par Zhou et al. [89]. L'expression obtenue pour l'énergie d'échange est:

$$E_X[\rho] = \sum_{\sigma} \int \left[2^{1/3} \lambda \rho_{\sigma}^{4/3} - 2^{-1/3} \gamma \frac{\vec{r} \cdot \nabla \rho_{\sigma}}{r^2 \rho_{\sigma}^{1/3}} + 2^{-1/3} \beta \frac{(\nabla \rho_{\sigma})^2}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \right] d\vec{r} \quad (1.70)$$

où λ , γ et β sont des paramètres. Si $\lambda = \alpha = (3/4)(3/\pi)^{1/3} = 0.7386$, le premier terme correspond alors à l'énergie d'échange de Dirac. Le potentiel d'échange correspondant à $E_X[\rho]$ est donc:

$$\frac{\delta E_X}{\delta \rho_{\sigma}} = -\frac{4}{3(2^{1/3})} \lambda \rho_{\sigma}^{1/3} - 2^{-1/3} \gamma \frac{1}{r^2 \rho_{\sigma}^{1/3}} - 2^{-1/3} \beta \left[\frac{4(\nabla \rho_{\sigma})^2}{3\rho_{\sigma}^{7/3}} - \frac{2\nabla^2 \rho_{\sigma}}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \right] \quad (1.71)$$

C'est ce type de corrections non locales qui est le plus utilisé dans la pratique. Actuellement, nous disposons de logiciels capables d'effectuer des optimisations de géométries (deMon [86], DMol [90], Numol [91], DGauss [92] et autre [93]), des calculs d'états de transition [94] au niveau local ou non local. Nous pouvons également calculer des fréquences de vibration et des intensités en absorption Infrarouge [95, 96]. De plus, des calculs L.S.D. ont déjà été utilisés en dynamique moléculaire [97, 98].

1.4 Les différentes méthodes de résolution

Les équations SCF-LSD

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + v_c(\rho(r)) + v_{xc}(\rho(r))\right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (1.72)$$

peuvent être résolues approximativement par plusieurs méthodes.

La méthode SW (Scattered-Wave) [99, 100, 101, 102] comprend une approximation pour le potentiel, appelée également approximation de Muffin-tin qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger de forme exacte pour un électron soumis à ce potentiel. Cette méthode a été grandement utilisée pour des clusters de métaux de transition et dans des modèles de chimisorption. Malgré une extrême rapidité et une vaste étendue de résultats, elle possède un grand inconvénient: les valeurs correctes de l'énergie totale ne sont pas aisément accessibles. Par conséquent, nous ne pouvons pas, avec cette méthode, faire des optimisations de géométrie, calculer les propriétés vibrationnelles, les énergies de dissociation et autres différences d'énergies qui nécessitent la connaissance de la surface d'énergie potentielle du système. En revanche, cette méthode s'est avérée être tout à fait satisfaisante dans l'interprétation de grandeurs de spectroscopies électroniques ou de réactions photochimiques [103, 104, 105]. Elle est, en outre, très bien adaptée à l'étude des processus de diffusion rencontrés dans la spectroscopie d'absorption de rayons X et c'est donc cette approche que nous avons utilisée pour mettre au point un algorithme de calcul de spectres EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Des méthodes de type L.C.A.O. (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) sont aussi disponibles. Malgré leur développement récent, il existe déjà dans la littérature suffisamment de données pour montrer que ces méthodes conduisent à des résultats qui sont comparables à ceux de calculs *ab initio* traditionnels avec traitement de la corrélation électronique. Plusieurs approches ont été proposées suivant la manière de résoudre les équations de Kohn-Sham soit par le type d'orbitales atomiques utilisé (gaussienne ou Slater, orbitales numériques), soit par le type de potentiel utilisé.

1.4.1 La méthode SW- $X\alpha$ (LSD)

Le formalisme SCF- $X\alpha$ en onde diffuse [99] est plus clairement illustré dans le cas d'un cluster symétrique d'atomes. Considérons, par exemple, la représentation dans un plan d'une molécule à quatre atomes décrite dans la Figure 1.2. Le cluster est ainsi divisé géométriquement en trois types fondamentaux de régions:

- I *Atomiques* : régions à l'intérieur de sphères centrées sur chaque atome sans recouvrement ou avec un faible recouvrement
- II *Interatomiques* : région comprise entre les sphères atomiques et une sphère "externe" entourant la molécule entière

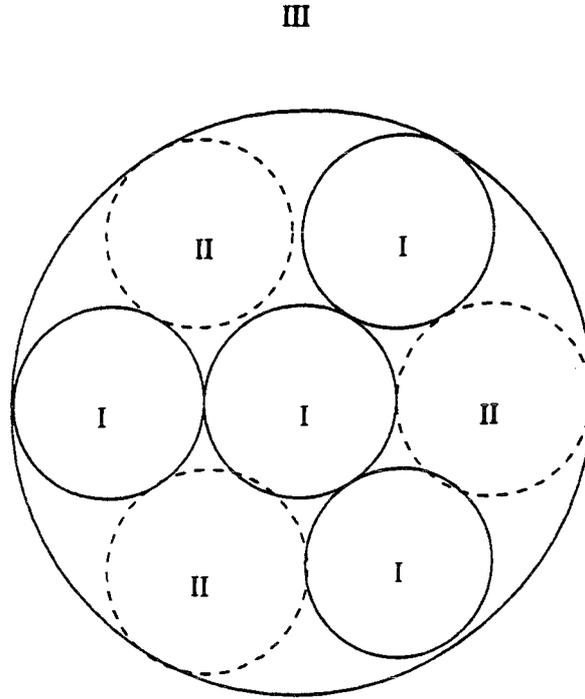


Figure 1.2: Division du cluster moléculaire en trois régions dans la méthode SW- $X\alpha$

III *Extramoléculaire* : région en dehors de la sphère "externe".

En plus des sphères atomiques I, nous pouvons également introduire des régions sphériques dans la région interatomique II, représentées dans la Figure 1.2 par les cercles en tireté. Plus généralement, le rayon des sphères atomiques, "externe" et interatomiques est choisi de manière à minimiser le volume entre les sphères. Cependant, d'autres considérations physiques, comme les rayons atomiques ou ioniques empiriques, peuvent influencer le choix initial de la taille des sphères.

Nous avons donc à résoudre l'équation de Schrödinger monoélectronique (écrite en Rydberg)

$$[-\nabla^2 + V(r)]\psi(r) = E\psi(r) \quad (1.73)$$

dans chaque région I, II et III pour une fonction énergie potentielle locale

$$V(r) = V_c(r) + V_{X\alpha}(r) \quad (1.74)$$

qui inclut, en plus de la contribution Coulombienne $V_c(r)$, l'approximation statistique $X\alpha$ ([14, 15], {[106]-[110]})

$$V_{X\alpha}(r) = -6\alpha[(3/8\pi)\rho(r)]^{1/3} \quad (1.75)$$

pour l'échange-corrélation. Cette dernière est uniquement fonction de la densité électronique locale $\rho(r)$ et du paramètre α . Pour débiter le calcul SCF, on développe l'énergie potentielle au point r de la molécule comme une superposition

$$V(r) = \sum_j V^j(|r - R_j|) \quad (1.76)$$

de potentiels d'atomes ou d'ions centrés aux positions R_j .

Pour notre molécule à quatre atomes, la position de l'atome central (R_1) coïncide avec R_0 la position du centre de la limite sphérique "externe". L'énergie potentielle est représentée à l'intérieur de chaque région atomique I en développant 1.76 en série d'harmoniques sphériques

$$V_I(r) = \sum_L V_L(r) Y_L(r) \quad (1.77)$$

où $L=(l,m)$ est l'indice du moment angulaire, appliquant les théorèmes décrits par Löwdin [111] pour évaluer les composantes radiales $V_L(r)$. L'approximation suivante consiste à utiliser uniquement le premier terme $L = (0,0)$ (symétrie sphérique) du développement 1.77 comme potentiel initial dans chaque région atomique I et à considérer les termes d'ordre supérieur $L \neq (0,0)$ comme une perturbation. Ceci est l'équivalent de l'approximation de muffin-tin pour le potentiel, qui a été utilisée avec succès dans les méthodes APW (Augmented-Plane-Wave) [112, 113] et KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) [114, 115] de la théorie des bandes dans les cristaux. Le potentiel peut également être sphérique à l'intérieur des sphères de la région interatomique II, en utilisant des moyennes pondérées du paramètre α pour les régions atomiques voisines. Cependant, pour beaucoup d'applications, il est suffisant d'effectuer une moyenne du potentiel sur le volume interatomique Ω_{II} , ce qui nous donne une énergie potentielle interatomique constante :

$$\bar{V}_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega_{II}} V(r) dr \quad (1.78)$$

Finalement, dans la région extramoléculaire III, nous pouvons effectuer une moyenne sphérique du potentiel par rapport au centre de la molécule.

Il est important de remarquer que le premier terme du développement 1.77 dans une région atomique I particulière n'inclut pas seulement la contribution de l'atome situé dans cette région mais, également la contribution sphérique de tous les autres potentiels atomiques. Ainsi, les effets de recouvrement des potentiels sont inclus au premier ordre. Cela est aussi vrai pour les régions II et III.

Pour chaque potentiel I, II et III, on résout l'équation 1.73 pour obtenir ψ_I , ψ_{II} et ψ_{III} . Les conditions aux limites de chaque région détermine la forme analytique de la fonction d'onde (pour plus de détails, voir Annexe C).

La génération d'un ensemble de niveaux d'énergie et de fonctions d'onde d'orbitales moléculaires occupées pour un potentiel de la forme 1.76 est le point de départ d'un calcul SCF complet dans l'approximation $X\alpha$ 1.75 pour l'échange corrélation. L'ensemble initial de fonctions d'onde nous fournit une densité de charge électronique qui est utilisée pour produire un nouveau potentiel. Ce potentiel est moyenné sphériquement dans les sphères atomiques et interatomiques ainsi que dans la région extramoléculaire. Une moyenne volumique est effectuée dans la région intersphère. Une moyenne convenable de ce potentiel et du potentiel de départ dans chaque région sert pour la première itération. Un nouvel ensemble d'énergies orbitalaires et de fonctions d'onde est alors calculé et cette procédure est répétée jusqu'à la convergence des potentiels et des densités de charges.

Les calculs SCF peuvent aussi être effectués dans le formalisme de spin non restreint

(orbitales différentes suivant le spin), en utilisant

$$V_{X\alpha \uparrow}(r) = -6\alpha[(3/4\pi)\rho \uparrow(r)]^{1/3} \quad (1.79)$$

$$V_{X\alpha \downarrow}(r) = -6\alpha[(3/4\pi)\rho \downarrow(r)]^{1/3} \quad (1.80)$$

pour l'approximation $X\alpha$ de l'échange corrélation [14, 15, 109, 110]. Dans ces expressions, $\rho \uparrow(r)$ et $\rho \downarrow(r)$ représentent respectivement les densités de charges associées aux spin $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$. Cette version de la méthode SCF- $X\alpha$ en onde diffuse est particulièrement appréciée pour développer une compréhension quantitative des structures électroniques de molécules ou cristaux en couche ouverte, comme certains complexes de métaux de transition, et des propriétés qui en découlent.

Cette méthode peut être modifiée de plusieurs façons:

- Elle n'est pas limitée à l'approximation $X\alpha$ mais peut utiliser n'importe quel potentiel d'échange corrélation. Comme nous le verrons plus loin, dans notre logiciel de calculs des spectres d'absorption X, nous avons le choix entre trois potentiels.

- Elle n'est pas limitée à l'utilisation d'une sphère "externe". En effet, il a été proposé, à la place, l'utilisation d'un ellipsoïde [116].

- Elle n'est pas limitée à l'approximation ($L = 0, 0$) dans le développement 1.77 mais des corrections sont possibles [117].

De plus, nous avons modifié, au laboratoire, le programme MS- $X\alpha$ de M. Cook et D.A. Case (QCPE N° 465) de manière à rendre plus automatique les calculs SCF. En effet, ce programme est composé de plusieurs modules. Le premier module concerne la symétrie de la molécule (opérations de symétrie et groupe de symétrie). Le deuxième fournit le potentiel de départ pour le calcul SCF. Le troisième effectue la recherche des niveaux d'énergie par annulation du déterminant C.32 ainsi que le calcul SCF. Chaque module nécessite un fichier de donnée particulier, ce qui est assez lourd. Nous avons donc réuni ces trois parties en un seul module xalpha, ce qui facilite l'exécution d'un calcul SCF. En outre, les données sont réduites au minimum: la géométrie, quelques paramètres d'option, l'intervalle de recherche du zéro du déterminant pour les niveaux de coeur. Les occupations sont déterminées automatiquement, ce qui signifie que la version actuelle n'est pas encore prévue pour le calcul des états excités. Ce programme demande encore quelques tests avant d'être éventuellement distribué.

1.4.2 Les méthodes LCAO

Dans ces méthodes, les orbitales moléculaires sont développées avec l'expression habituelle LCAO :

$$\psi_i = \sum_{p=1}^m C_{pi} \chi_p \quad (1.81)$$

où les fonctions χ_p sont des fonctions atomiques. L'application du principe variationnel avec la fonction d'essai 1.81 et l'Hamiltonien de l'équation 1.72 nous conduit à l'équation matricielle bien connue :

$$HC = SC\epsilon \quad (1.82)$$

Nous nous limiterons ici à présenter la méthode LCGTO [118, 119, 120] dans laquelle les orbitales χ_p sont des fonctions gaussiennes. D'autres méthodes ont été proposées et sont brièvement décrites en Annexe D.

Les éléments de la matrice de recouvrement et de l'Hamiltonien doivent être évalués sur les fonctions gaussiennes. Les opérateurs monoélectroniques ne présentent pas de problèmes particuliers. Les intégrales de l'opérateur Coulombien v_c s'écrivent :

$$\begin{aligned} \langle \chi_p | v_c | \chi_q \rangle &= \int \chi_p(r) v_c(r) \chi_q(r) dr \\ &= \sum_i^{\text{occ}} \sum_r \sum_s C_{ri} C_{si} \int \chi_p(r) \int \frac{\chi_r(r') \chi_s(r')}{|r - r'|} dr' \chi_q(r) dr \end{aligned} \quad (1.83)$$

$$= \int \chi_p(r) \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \chi_q(r) dr \quad (1.84)$$

On retrouve dans cette expression les intégrales Coulombienne de la théorie Hartree-Fock. Cependant, les intégrales de l'opérateur v_c se calculent différemment. En effet, un indice peut être éliminé si la densité de charge dans l'opérateur Coulombien est fittée par un ensemble de fonctions auxiliaires (dans un calcul Hartree-Fock, cela n'aurait pas d'avantage puisque toutes les m^4 intégrales sont nécessaires pour les termes d'échange). On pose alors

$$\tilde{\rho}(r') = \sum_s a_s f_s(r') \quad (1.85)$$

où f est un second ensemble de fonctions gaussiennes défini dans une base dite de "densité de charge" (CDB). Les coefficients de fit a_s sont déterminés à l'aide d'une méthode des moindres carrés qui minimise

$$D' = \int \frac{[\rho(r) - \tilde{\rho}(r)][\rho(r') - \tilde{\rho}(r')]}{|r - r'|} dr dr' \quad (1.86)$$

On a donc à évaluer des intégrales du type

$$\left\langle \chi_p(r) \left| \frac{f_s(r')}{|r - r'|} \right| \chi_q(r) \right\rangle \quad (1.87)$$

ce qui se fait analytiquement. On peut remarquer qu'il n'y a plus d'intégrales à quatre centres. Il y a donc approximativement m^3 intégrales à calculer, si on utilise le même nombre de fonctions dans la base CDB que dans la base d'orbitales.

Enfin, les intégrales comprenant le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} , ou la densité d'énergie d'échange corrélacion ϵ_{xc} nécessaire pour le calcul de l'énergie totale, ne peuvent être calculées analytiquement car les potentiels font intervenir la densité électronique à la puissance 1/3 (voir Annexe B). Aussi, on introduit d'autres ensembles de fonctions auxiliaires (en pratique on utilise une base commune pour fitter les deux fonctions car

v_{xc} et ϵ_{xc} ont un comportement similaire). La base d'échange corrélation (XCB) est aussi constituée de gaussiennes

$$\tilde{v}_{xc}(r') = \sum_i b_i g_i(r') \quad (1.88)$$

La méthode des moindres carrés utilisée pour calculer les coefficients b_i fait intervenir des échantillons de $v_{xc}(r')$ sur une grille de points, en général une distribution radiale basée sur celle de Herman et Skillman [121] (tous les dix points) couplée avec une grille angulaire constituée de douze faces d'un icosaèdre régulier ou de quatorze points définis par les coins et les centres des faces d'un cube. Chacune de ces grilles ont une précision similaire à un développement d'harmoniques sphériques au cinquième ordre.

Cette méthode est celle implantée dans le logiciel deMon [86], développé par D.R. Salahub à l'Université de Montréal, que nous avons utilisée pour l'étude théorique de la structure des composés dinitrosyles de fer (voir section 4.2). Ce programme permet, en outre, l'optimisation automatique de la géométrie en utilisant un algorithme analytique ainsi que la prise en compte des corrections non locales au potentiel d'échange-corrélation, ce qui le rend à l'heure actuelle l'un des logiciels les plus perfectionnés utilisant l'approche DFT.

"Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin. On ne peut pas s'imaginer un temps où on consentira à dire: "Nous savons tout ce qui est connaissable." C'est toujours le chemin qui compte, parce que le chemin, c'est ce que les hommes font. Le but, c'est quelque chose qui les en délivre."

Erwin Chargaff (né en 1905)
biochimiste américain

Chapitre 2

Mise au point des logiciels de calcul et d'analyse de spectres d'absorption de rayons X

La spectroscopie d'absorption X met en jeu des transitions électroniques à partir d'un niveau de coeur (couche interne K,L) vers des niveaux électroniques vides puis, après le seuil de photoionisation, vers le continuum d'états électroniques . La caractéristique principale de cette spectroscopie réside dans le fait que l'on peut facilement choisir, en fonction de l'énergie utilisée, un atome cible dans le système et le niveau électronique à exciter . Les applications englobent maintenant presque tous les domaines, en particulier, la catalyse, la chimie, la géologie, les sciences de la vie, la science des matériaux, la physique des surfaces, etc.

La structure d'un spectre d'absorption X est généralement divisée en deux parties: XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure). La zone XANES comprend les processus d'excitation électronique vers des états liés ainsi que les processus qui ont lieu tout de suite après le seuil de photoionisation appelés "régime de diffusion multiple résonnante" . Cette partie du spectre est maintenant relativement bien interprétée. Ainsi, par exemple, la présence ou l'absence de signatures caractéristiques constitue souvent une indication pour la symétrie du site qui absorbe [122, 123]. La partie EXAFS du spectre commence un peu après le seuil (environ 50 eV) et comprend essentiellement des processus de diffusion simple.

La vague d'intérêt pour l'EXAFS ces quinze dernières années, alors qu'il était resté un phénomène obscur pendant les 45 années précédentes, provient de la prise de conscience

que l'EXAFS pouvait être utilisé pour obtenir des informations sur l'arrangement des atomes autour d'un atome absorbeur [124]. Après plusieurs années, cette technique est devenue accessible à l'ensemble de la communauté scientifique grâce à l'arrivée des sources de rayonnement synchrotron [125]. Des outils procurés par l'approche en diffusion multiple {[99],[126]-[142]} ont donné lieu à de nombreuses contributions {[143]-[176]} qui ont affiné l'interprétation physique du phénomène EXAFS et ont permis de comprendre également la partie XANES.

Les effets de diffusion multiple, essentiels pour comprendre les processus électroniques dans le XANES, sont également importants la région EXAFS lorsqu'un système comporte un alignement de plusieurs atomes. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet de focalisation. Dans ce cas, la diffusion multiple rend très difficile l'analyse du signal EXAFS. Récemment, on a cependant mis en évidence et analysé [171] des effets de diffusion multiple apparaissant dans le cas de systèmes non linéaires tels que les métallocènes. Ce résultat est très important car il montre qu'il est, en principe, possible d'obtenir des informations structurales au delà de la distribution radiale à condition d'être capable d'interpréter correctement le signal provenant des effets de diffusion multiple en EXAFS. C'est dans cette perspective que notre travail a été développé.

2.1 Calcul ab initio des spectres EXAFS

En supposant que toute l'énergie du photon incident soit absorbée par un seul électron de coeur, l'énergie cinétique du photoélectron est donnée par la différence entre l'énergie du photon et l'énergie d'ionisation de l'électron dans l'atome. Quand l'énergie cinétique du photoélectron est grande comparée à son énergie d'interaction avec les atomes environnants (~ 3 eV), l'interaction avec le milieu environnant peut être traitée comme une perturbation autour d'un atome isolé.

L'état final du photoélectron est modifié au premier ordre par une diffusion simple provenant de chaque atome environnant. Quantiquement, le photoélectron doit être traité comme une onde dont la longueur d'onde λ est donnée par la relation de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.1)$$

où p est le moment du photoélectron et h la constante de Planck. Dans le régime EXAFS, p peut être déterminé par la relation

$$\frac{p^2}{2m} = h\nu - E_0 \quad (2.2)$$

où le photon de fréquence ν a une énergie $h\nu$ et E_0 est l'énergie d'ionisation du photoélectron.

Pour un atome isolé, le photoélectron peut être représenté comme une onde sortante montrée sur la Figure 2.1 par les lignes continues. Les atomes environnants vont diffuser les ondes sortantes comme indiqué par les lignes pointillées. L'état final est la superposition des ondes sortantes et diffusées.

Suivant les phases relatives des ondes diffusées et de l'onde sortante du centre (Figure 2.1), l'amplitude totale de la fonction d'onde électronique sera rehaussée ou réduite modifiant ainsi la probabilité d'absorption du photon correspondant. De la sorte, dans la structure fine EXAFS, qui est une conséquence directe de la nature ondulatoire du photoélectron, les pics correspondent aux ondes diffusées qui sont en phase avec la partie sortante alors que les creux apparaissent quand les deux sont en opposition de phase. La manière dont les phases relatives varient avec la longueur d'onde du photoélectron dépend de la distance entre l'atome absorbeur et l'atome diffuseur. La variation de l'intensité de diffusion comme une fonction de l'énergie du photoélectron dépend, elle, du type d'atome effectuant la diffusion. Avec une description plus quantitative de l'EXAFS, il est donc possible d'obtenir une information sur l'environnement atomique de l'atome absorbeur.

Nous pouvons écrire le coefficient d'absorption d'un système comme:

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f | \langle \psi_f | \epsilon \cdot \mathbf{r} | \psi_{in} \rangle |^2 \rho(E_i + \hbar\omega) \quad (2.3)$$

avec $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0 c \hbar$, $\hbar\omega$ étant l'énergie du photon, ϵ son vecteur de polarisation linéaire, ψ_{in} la fonction d'onde de l'état initial avec une énergie E_i , ψ_f la fonction d'onde de l'un des états finals possibles et $\rho(E)$ la densité d'états.

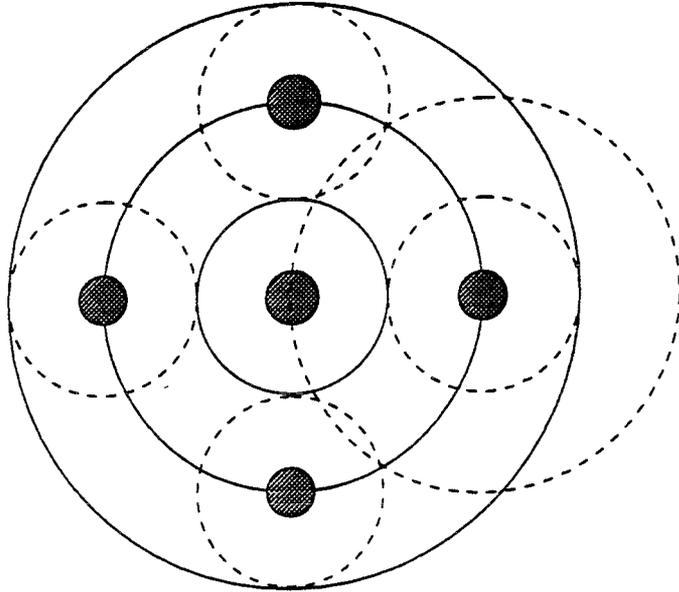


Figure 2.1: Partie radiale de l'onde du photoélectron.

La ligne continue indique la partie sortante et les lignes pointillées les parties de l'onde diffusée par les atomes environnants.

Cette expression est cohérente avec l'approximation habituelle du dipôle électrique. Des calculs [177] ont d'ailleurs confirmé que négliger les termes d'ordre élevé (par exemple, les termes du quadrupôle électrique) reste le plus souvent raisonnable, même s'il existe des évidences expérimentales [178] que cette approximation n'est pas complètement justifiée en spectroscopie de rayons X, en particulier pour les absorbeurs de grand Z . Pour calculer σ , il existe trois méthodes différentes:

- (i) l'approche en onde diffuse où ψ_f est l'onde diffuse retournée ψ^- d'un photoélectron avec l'énergie $E = \hbar\omega - I_0$, I_0 se référant à l'énergie d'ionisation de l'état excité;
- (ii) l'approche par la fonction de Green où le problème se réduit à construire la solution de l'équation $(E - H)G^- = I$ avec des conditions limites appropriées;
- (iii) l'approche de structure de bande pour les systèmes périodiques où les états de diffusion sont remplacés par les états de Bloch.

Comme cela a été montré par Natoli et al. [168, 117], ces trois approches produisent des résultats équivalents dans le formalisme de diffusion multiple.

Dans l'approche en onde diffuse, l'état initial ψ_{in} est l'orbitale atomique de coeur de l'atome absorbeur intervenant dans l'excitation (1s, 2s, 2p ...). L'état final ψ_f , quant à lui, est une onde diffuse constituée par les contributions des orbitales atomiques de nombre quantique l correspondant aux transitions permises ($l_{in} + 1$ ou $l_{in} - 1$, l_{in} étant le nombre quantique azimutal de l'état initial) et déterminée par les équations de la méthode SW- $X\alpha$

dans la sphère de l'atome absorbeur, là où l'état initial est localisé puisqu'en s'éloignant de l'atome absorbeur, ψ_{in} devient nulle. On exprime donc ψ_f d'après l'expression C.1:

$$\psi_f = \sum_L C_L R_l(E; r) Y_L(r), \quad (2.4)$$

Les coefficients C_L sont reliés aux coefficients A_L intervenant dans les équations séculaires SW- $X\alpha$ par:

$$A_L = (-1)^{l+1} \kappa b_a^2 [i_l(\kappa b_a), R_l(E; b_a)] C_L \quad E < \bar{V}_{II} \quad (2.5)$$

$$A_L = \kappa b_a^2 [j_l(\kappa b_a), R_l(E; b_a)] C_L \quad E > \bar{V}_{II} \quad (2.6)$$

où b_a est le rayon de la sphère autour de l'atome absorbeur, i_l , j_l et κ étant défini dans l'Annexe C. D'après les équations séculaires C.17 et C.18, nous pouvons voir que ces coefficients A_L dépendent des déphasages t_l^i et des éléments $G_{LL'}^{ij}$.

A partir de cela et d'après le *théorème optique* établi par Lloyd et al. [135] et généralisé par Natoli et al. [117], σ peut être écrit comme [171]:

$$\sigma = -4\pi\alpha k \hbar \omega \times \sum_{L, L'} M_L M_{L'}^* \text{Im}[(I - kT_a G)^{-1} \cdot kT_a]_{LL'}^{00}, \quad (2.7)$$

où

$$k = [2m(E - V_{II})]^{1/2} / \hbar \quad (2.8)$$

$$M_L = \langle R_l Y_L | \epsilon \cdot \mathbf{r} | \psi_{in} \rangle \quad (2.9)$$

Dans l'équation 2.7, T_a est une matrice de transition atomique qui contient toutes les informations de déphasage (c'est à dire, de la distribution électronique) pour chaque diffuseur d'après les déphasages t_l^i des équations C.22 et C.23 de la méthode SW- $X\alpha$:

$$\begin{aligned} [T_a]_{LL'}^{ij} &= -(1/k) \delta_{ij} \delta_{LL'} t_l^i \\ &= -(1/k) \delta_{ij} \delta_{LL'} \exp(i\delta_l^i) \sin \delta_l^i \end{aligned} \quad (2.10)$$

alors que G est un propagateur de Hankel en onde sphérique qui provient des équations C.26 et C.27 du formalisme SW- $X\alpha$, et qui contient toute les informations structurales et géométriques du système :

$$[G]_{LL'}^{ij} = -4\pi i \sum_{L''} i^{l''+l'-1} C_{LL''}^{L'} h_{l''}^+(kR_{ij}) Y_{L''}(\hat{R}_{ij}) \quad (2.11)$$

avec

$$C_{L'L''}^L = \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)(2l''+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ m & -m' & m'' \end{pmatrix} (-1)^{m'} \quad (2.12)$$

$$h_l^+(\rho) = \frac{e^{i\rho}}{\rho} \sum_{k=0}^l \frac{(l+k)!}{(l-k)! k!} \left(\frac{i}{2\rho} \right)^k \quad (2.13)$$

et

$$\rho = kR_{ij} \quad (2.14)$$

Suivant Durham [179], il est plus commode d'introduire ici l'*opérateur de chemin de diffusion* τ défini plus en détail dans la ref. [138]:

$$\tau = [I - kT_a G]^{-1} \cdot T_a = [T_a^{-1} - kG]^{-1} \quad (2.15)$$

de sorte que, en utilisant 2.7, on peut écrire:

$$\sigma = -4\pi\alpha k\hbar\omega \times \sum_{L,L'} M_L M_{L'}^* \text{Im}[k\tau]_{LL'}^{00} \quad (2.16)$$

Donc, pour calculer τ , et finalement σ , nous devons inverser une matrice dont ses éléments diagonaux correspondent à l'inverse de la matrice atomique T_a et ses éléments non diagonaux aux facteurs de structure G réels. C'est en général un calcul assez difficile [160, 180, 181], en particulier pour les gros clusters. Pour éviter cela, on peut développer l'opérateur de chemin de diffusion en série, appelée série de diffusion multiple (MS) [160], comme suit:

$$\tau = \sum_{n=0}^{\infty} (kT_a G)^n \cdot T_a \quad (2.17)$$

ce qui est possible si toutes les valeurs propres de la matrice $kT_a G$ sont inférieures à un. Il est facile de vérifier que le premier terme ($n = 0$) conduit au coefficient d'absorption purement atomique alors que le suivant ($n = 1$) est égal à zéro car

$$[G]_{LL}^{00} \equiv 0 \quad (\text{d'après la définition de } G) \quad (2.18)$$

La question de la convergence de la série MS n'est pas sans importance et doit être considérée pour chaque cluster comme une fonction de l'énergie du photoélectron. En général, il y a trois régimes différents à considérer.

Le régime du pré-seuil est la région d'énergie du spectre où des transitions vers des états liés localisés peuvent survenir. Dans l'approche de diffusion multiple, ces transitions correspondent aux valeurs de l'opérateur de chemin de diffusion pour des énergies *negatives*.

Le régime total de diffusion multiple est la région d'énergie juste au dessus du seuil pour laquelle la série MS ne converge pas ou converge très lentement. Le calcul direct de τ est donc nécessaire. Cette région correspond à la partie XANES du spectre.

Le plus important pour nous est le régime intermédiaire de diffusion multiple et de diffusion simple [168, 182] qui correspond à la partie EXAFS du spectre. Dans ce régime, la série MS converge rapidement et donc, seul les premiers termes sont significatifs.

En définissant χ^l de la manière suivante:

$$1 + \chi^l = \text{Im}k\tau_{LL}^{00} = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} \chi_n^l \quad (2.19)$$

le coefficient d'absorption moyen μ est donné par

$$\mu = \bar{N}_{\text{abs}}\sigma = (l_0 + 1)\mu_0^{(l_0+1)}[1 + \chi^{(l_0+1)}(k)] + l_0\mu_0^{(l_0-1)}[1 + \chi^{(l_0-1)}(k)] \quad (2.20)$$

On peut ainsi développer χ_n^l [168, 171]:

$$\chi_n^l(k) = \frac{(-1)^n}{2l+1} \frac{1}{\sin^2 \delta_l^0} \sum_m \text{Im}[(T_a G)^n T_a]_{lm}^{00} \quad (2.21)$$

χ_n^l représente la contribution partielle provenant de tous les processus où le photoélectron émis par le site d'absorption 0 est diffusé $(n-1)$ fois par les atomes du cluster et finalement retourne vers l'espace libre. Le premier terme ($n = 2$) est associé à l'image standard de la diffusion simple en EXAFS, tandis que l'information plus complète sur la stéréogéométrie du cluster est, en principe, disponible à partir des termes d'ordre plus élevés ($n = 3$, $n = 4$). Les termes d'ordre 2, 3 et 4 peuvent être développés à partir de l'équation 2.21 et simplifiés grâce notamment aux propriétés des coefficients (3j) intervenant dans l'expression des éléments de la matrice G . Après quelques opérations, on obtient donc facilement les expressions:

- χ_2^l donné par [168]:

$$\chi_2^l = (-1)^l \text{Im} e^{2i\delta_l^0} \sum_j \sum_{l''} (-1)^{l''} (2l'' + 1) t_{l''}^j \sum_{l'''} A_{l''}^j \quad (2.22)$$

avec

$$A_{l''}^j = (2l'' + 1) \begin{pmatrix} l & l'' & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 i^{2(l''+1)} [h_{l''}^+(kR_j)]^2 \quad (2.23)$$

- χ_3^l pouvant s'écrire comme [168]:

$$\begin{aligned} \chi_3^l &= (4\pi)^{3/2} \text{Im} e^{2i\delta_l^0} \sum_{ij} \sum_{l'''} (2l' + 1)(2l'' + 1) t_{l'}^i t_{l''}^j \\ &\times \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \sum_{\lambda''} \begin{pmatrix} l & l' & \lambda' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & l'' & \lambda'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'' & l & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} [(2\lambda + 1)(2\lambda' + 1)(2\lambda'' + 1)]^{1/2} \\ &\times \left\{ \begin{matrix} \lambda' & \lambda'' & \lambda \\ l'' & l & l' \end{matrix} \right\} i^{(\lambda'+1)} i^{(\lambda''+1)} i^{(\lambda+1)} h_{\lambda'}^+(kR_i) h_{\lambda''}^+(kR_{ij}) h_{\lambda}^+(kR_j) \\ &\times (-1)^{l+l'+l''} \sum_{\mu'} \sum_{\mu''} \sum_{\mu} \begin{pmatrix} \lambda' & \lambda'' & \lambda \\ \mu' & \mu'' & \mu \end{pmatrix} Y_{\lambda'}^{\mu'}(\hat{R}_{0i}) Y_{\lambda''}^{\mu''}(\hat{R}_{ij}) Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{R}_{j0}) \end{aligned} \quad (2.24)$$

en utilisant les symboles (3j) et (6j) de Wigner.

- χ_4^l s'écrivant [171]:

$$\chi_4^l = (4\pi)^2 (-1)^l \text{Im} \left\{ e^{2i\delta_l^0} \sum_{l'} \sum_{\lambda, \mu} (-1)^{l'} (2l' + 1) \Pi_{ij}^{\lambda\mu}(l, l') t_{l'}^j \Pi_{kj}^{\lambda-\mu}(l, l') (-1)^{\mu} \right\} \quad (2.25)$$

avec

$$\Pi_{ij}^{\lambda\mu}(l, l') = \sum_{l''} (-1)^{l''} (2l'' + 1) t_{l''}^i H \lambda \mu_{ij}(l, l', l'') \quad (2.26)$$

et

$$\begin{aligned} H \lambda \mu_{ij}(l, l', l'') &= \sum_{l_1} \sum_{l_2} C(10l''0|l_10) C(10l'0|l_20) \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & \lambda \\ l' & l & l'' \end{matrix} \right\} \\ &\times i^{(l_1+1)} i^{(l_2+1)} h_{l_1}^+(kR_i) h_{l_2}^+(kR_{ij}) \\ &\times \sum_{m_1} \sum_{m_2} C(l_1 m_1 l_2 m_2 | \lambda \mu) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{R}_{0i}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{R}_{ij}) \end{aligned} \quad (2.27)$$

$C(\alpha\beta\gamma\delta|\lambda\mu)$ étant des coefficients de Clebsch-Gordan.

A partir de l'expression 2.13 et de la relation,

$$t_l^j = \frac{1}{\cot \delta_l^j - i} = e^{i\delta_l^j} \sin \delta_l^j \quad (2.28)$$

tous les termes χ_n^l peuvent s'exprimer sous la forme:

$$\chi_n^l(k) = A(k) \sin(kR + 2\delta_l^0 + \phi(k)) \quad (2.29)$$

où $A(k)$ est l'amplitude, $\phi(k)$ la phase et R la longueur du chemin de diffusion.

Dans la région de l'EXAFS, le signal de diffusion simple (SS) est ordinairement le terme principal mais, il peut être modifié significativement ou même être complètement changé avec les contributions de diffusion multiple (MS).

Les effets MS sont bien connus dans le cas de systèmes linéaires où ils sont rapportés aux effets de focalisation [148, 157, 158, 163, 164, 183, 161]. En fait, l'amplitude du signal MS présente une dépendance angulaire substantielle car, pour un chemin particulier $o-i-j-\dots-t-o$, où o représente l'atome absorbeur et i, j, \dots, t les atomes voisins, l'absorption est proportionnelle, comme on l'a vu ci-dessus, à des quantités faisant intervenir des harmoniques sphériques [168, 171]. Ainsi, les extrémums sont obtenus pour des vecteurs colinéaires, la diffusion avec un angle π conduisant toujours aux plus grandes amplitudes de diffusion. Les aspects importants qui doivent être examinés soigneusement quand on utilise cette théorie sont l'énumération des chemins de diffusion multiple, les effets de focalisation pour les chemins linéaires, l'ordre à considérer dans chaque contribution de diffusion multiple, la taille du cluster et le domaine d'énergie. Cependant, des effets MS non négligeables ont aussi été observés dans le spectre EXAFS de systèmes pour lesquels un effet de focalisation est clairement impossible, comme par exemple dans le cas des métallocènes [171], où des angles de diffusion inférieurs à $\pi/2$ sont impliqués.

Comme l'analyse standard de l'EXAFS concerne essentiellement l'étude de la distribution radiale, les effets MS sont habituellement vus comme des interférences indésirables du signal SS principal. D'autre part, les contributions MS contiennent des informations sur les fonctions de corrélation de grand ordre et, par conséquent, leur analyse détaillée pourrait, en principe, conduire à l'estimation des angles de liaison.

En fait, ce qui est mesuré n'est pas χ^l mais une moyenne de configurations $\langle \chi^l \rangle$ prise sur toutes les géométries possibles du cluster concerné. Introduire les effets de désordre (par exemple le désordre thermique) n'est pas en principe une difficulté majeure mais augmenterait au delà du raisonnable le temps de calcul si on voulait le faire rigoureusement: l'introduction d'un facteur de Debye-Waller est donc une approximation relativement bonne, tout au moins pour la diffusion simple. En général, chaque χ_n^l est simplement multiplié par une fonction d'atténuation $D_n^l(k, \Gamma_t)$, ce qui donne:

$$\chi_n^l(k) = D_n^l(k, \Gamma_t) A(k) \times \sin[kR + 2\delta_l^0 + \phi(k)] \quad (2.30)$$

où $D_n^l(k, \Gamma_t)$, en accord avec Eckardt et Tran Thoai [184], peut être approximée par

$$D_n^l(k, \Gamma_t) = \exp -(\tau \Gamma_t / \hbar^2 k) [\bar{R}_{np} + \Delta_n^l(k)] - 2\sigma_{np}^2 k^2 \quad (2.31)$$

Dans cette dernière expression, $\Delta_n^l(k)$ est la première dérivée du déphasage total

$$\Delta_n^l(k) = \frac{\partial}{\partial k} [2\delta_l^0(k) + \varphi_n^l(k, \bar{R}_{np}, \hat{R}_{ij})] \quad (\Delta_n^l < 0) \quad (2.32)$$

alors que σ_{np}^2 est un terme global de Debye-Waller. Γ_t est donnée par:

$$\Gamma_t = \Gamma_{exp} + \Gamma_h + \Gamma_e(k) \quad (2.33)$$

où Γ_{exp} , Γ_h et $\Gamma_e(k)$ sont des coefficients de convolution qui permettent de tenir compte des effets liés à la résolution expérimentale en énergie ($\Gamma_{exp} \approx 0.9$ eV), au temps de vie du trou de coeur ($\Gamma_h \approx 1.25$ eV) et à "l'auto-énergie" du photoélectron (2.5 eV $< \Gamma_e < 4.0$ eV), cette dernière contribution étant implicitement prise en compte quand on utilise un potentiel complexe dépendant en énergie (le potentiel Hedin-Lundqvist [17] par exemple).

Afin de mieux mettre en évidence les effets de diffusion multiple, la comparaison avec l'expérience sera faite dans l'espace de R , c'est à dire après traitement en transformée de Fourier. Ce traitement est fait dans les mêmes conditions que le spectre expérimental. Ainsi, la fonction transformée pour la $j^{\text{ième}}$ couche est donnée par:

$$\tilde{\chi}_{(n);j} = \int_{k_{min}}^{k_{max}} dk w(k) \chi(k) \frac{k \bar{R}_j^2}{N_j |f_j(k)| A_j} \exp\{2\sigma_j^2 k^2 - 2ikR - i\phi_j(k)\} \quad (2.34)$$

Dans cette équation, $w(k)$ est une fonction de Kaiser-Bessel et les valeurs de k_{min} et k_{max} sont systématiquement prises aux noeuds des oscillations EXAFS. L'amplitude de diffusion $f_j(k)$ et le déphasage $\phi_j(k)$ peuvent être évalués en utilisant la paramétrisation de Teo et al. [151]. $A_j(k)$ est un facteur d'atténuation et \bar{R}_j et $\sigma_j^2 = \langle (R_j - \bar{R}_j)^2 \rangle$ sont le premier et second moment de la distribution radiale en présence d'un désordre thermique. Il existe également un algorithme pour obtenir des transformées de Fourier dans le formalisme en onde courbe [169]: dans ce cas, le calcul de l'amplitude de diffusion $f_j(k)$ nécessite la détermination des éléments $t_l = \exp(i\delta_l) \sin(\delta_l)$ et devient fonction de R par la présence de fonctions de Hankel qui dépendent de la quantité $\rho = kR$. C'est cette dernière approche que nous avons utilisée en général pour effectuer la transformée de Fourier de nos spectres théoriques. Il faut signaler également que la fonction transformée dépend du paramètre E_0 qui apparaît dans l'expression de k .

2.2 Le logiciel MSXAS et son interface graphique

Plusieurs programmes de calcul ont été développés pour prendre en compte les contributions MS {[185]-[188]} mais tous ces programmes contiennent beaucoup d'approximations. Un calcul précis de la diffusion multiple nécessite le calcul rigoureux des termes χ_n^l (formule 2.21). Les premiers efforts dans ce sens sont dus à C.R. Natoli et al. [117], M.F. Ruiz-López et al. [171] et R.V. Vandrinskii et al. [187]. Notre travail a consisté principalement à écrire un algorithme capable de calculer les contributions d'ordre n quelconque. Nous avons également écrit, à partir de programmes existants, une interface graphique (MUS-PACA) facilitant l'analyse des contributions calculées. Ces deux logiciels ont été écrits dans le cadre d'un contrat avec l'E.S.R.F. (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble où nous les avons installés. Ils seront disponibles pour tous les scientifiques européens qui viendront y travailler. C'est la raison pour laquelle nous avons essayé de rendre son utilisation la plus simple possible mais en conservant la possibilité pour l'utilisateur spécialiste de modifier la plupart des paramètres intervenant dans un calcul.

2.2.1 MSXAS (Multiple Scattering X-ray Absorption Spectra)

Le logiciel MSXAS [189] est un ensemble de programmes pour le calcul théorique des spectres d'absorption EXAFS. Il est principalement basé sur le modèle $X\alpha$ en onde diffuse de Slater, exposé dans le chapitre précédent, mais il peut utiliser plusieurs approximations locales pour le potentiel d'échange-corrélation ($X\alpha$ [14, 15, 9], Dirac-Hara [18] et Hedin-Lundqvist [17]). Ce logiciel a été développé en collaboration avec C.R. Natoli (INFN, Frascati, Italie).

Sur la Figure 2.2, nous avons résumé les étapes successives et les principales options d'un calcul de spectre EXAFS avec ce logiciel. Les caractéristiques principales de ce logiciel sont:

- (i) Il calcule tout d'abord le potentiel moléculaire (potentiel de Muffin-tin) et les matrices atomiques t_l (déphasages atomiques) pour l'ensemble des atomes définis dans le fichier de donnée, prenant en compte les propriétés de symétrie moléculaire (cependant, l'utilisation de déphasages atomiques prédéfinis, comme par exemple, ceux calculés par MSXAS pour un autre système ou ceux définis à partir de valeurs standards tabulées, est également possible). Les rayons de Muffin-tin sont calculés grâce au critère de Norman (rayon de la sphère atomique contenant la densité de Z électrons multiplié par un facteur 0.8). En outre, nous avons le choix entre trois potentiels d'échange corrélation ($X\alpha$, Hedin-Lundqvist et Dirac-Hara).
- (ii) Ensuite, le coefficient d'absorption pour un seuil donné est calculé avec l'approche de diffusion multiple. Les contributions des chemins de diffusion du photoélectron au spectre EXAFS peuvent être calculées pour tout ordre n et pour tout arrangement atomique mais des procédures spécialisées ont été écrites

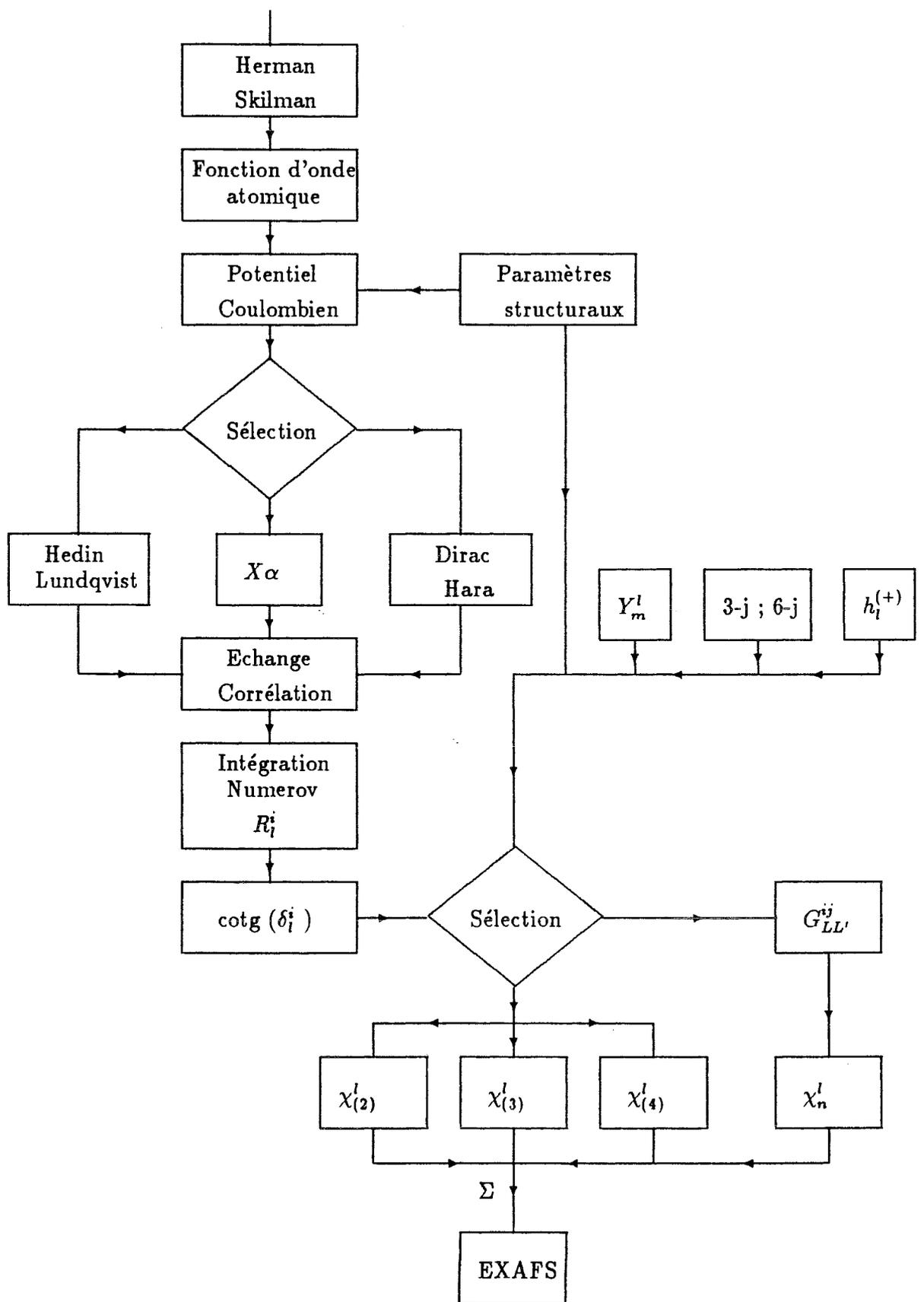


Figure 2.2: Diagramme résumant un calcul de spectre EXAFS

pour $n \leq 4$, améliorant la rapidité des calculs. Ces procédures sont basées sur les expressions 2.22 à 2.25.

- (iii) Afin de réduire encore le temps de calcul, le programme fait certaines transformations des coordonnées: pour $n = 2$, les atomes sont placés sur l'axe Oz ; pour $n = 3$ ($o-i-j-o$, o étant l'atome absorbeur) ou $n = 4$ ($o-i-j-k-o$), c'est la liaison $i-j$ que l'on place sur l'axe Oz . Cette transformation permet en effet de diminuer énormément le nombre d'éléments $3j$ et $6j$ intervenant dans les formules 2.22 à 2.25 car on a, dans ce cas, la condition $m'' = 0$. Dans le cas des chemins de diffusion d'ordre 4, une procédure existe pour chaque type de chemin : $o-i-o-i-o$, $o-i-o-j-o$, $o-i-j-i-o$ et $o-i-j-k-o$. De plus, toutes ces procédures distinguent évidemment les chemins linéaires des non linéaires.
- (iv) Pour des chemins de diffusion d'ordre supérieur à 4, les éléments de la matrice G sont calculés et on effectue ensuite les produits de matrice successifs entre G et T_a .

On distingue les chemins linéaires des chemins non linéaires. En effet, pour les chemins linéaires, on considère le système sur l'axe Oz ($\theta = 0$ et $\varphi = 0$). Ainsi, les harmoniques sphériques qui interviennent dans le calcul de la matrice G sont limitées à $m'' = 0$, dont l'expression est donnée par :

$$Y_l^0(0,0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}$$

En plus, on a $m = m'$ ce qui limite considérablement le nombre d'éléments de la matrice G à calculer pour chaque valeur de l'énergie.

Dans le cas des systèmes non linéaires, la condition $m'' = 0$ n'est plus valable. Le nombre d'éléments de matrice G est donc beaucoup plus élevé. Par exemple, pour une valeur de $l_{max} = 15$, la matrice G , pour chaque couple d'atomes ij et pour chaque valeur de l'énergie, contient 256^2 éléments. On ne peut donc plus calculer d'un coup tous les éléments $G_{lm'l'm'}^{ij}$ pour toutes les valeurs de l'énergie. On utilise alors certaines propriétés de symétrie des coefficients $C_{L'L''}^L$. On calcule d'abord tous les coefficients $C_{L'L''}^L$ dans l'ordre de leur utilisation. Puis, on détermine pour chaque énergie tous les éléments $G_{lm'l'm'}^{ij}$. Grâce aux propriétés déjà citées, on calcule deux éléments à chaque étape. Enfin, les produits de matrice sont effectués.

- (v) La valeur maximale de l est fonction de l'énergie à laquelle on calcule le terme χ_n . Le rapport $l_{max} \sim kR_{mt}$, où R_{mt} représente le rayon de muffin-tin de la sphère de l'atome absorbant (proche de 2 u.a. en général), est souvent utilisé.
- (vi) L'entrée des données est constituée d'une partie mot-clé, des coordonnées atomiques et des chemins de diffusion à calculer. De plus, l'utilisateur peut, si il le désire, entrer des valeurs particulières pour les rayons de muffin-tin ou pour le coefficient de Norman. La liste des mots-clés utilisés par MSXAS est donnée en Annexe E ainsi qu'un exemple de fichier de donnée et de résultats.

2.2.2 L'interface graphique MUSPACA(Multiple Scattering Path Curves Analysis)

Ce logiciel permet une analyse graphique interactive de spectre d'absorption X (XANES et EXAFS). Il procure un environnement unique pour effectuer des analyses de données expérimentales, de calculs théoriques de diffusion multiple ou une comparaison entre le spectre expérimental et le spectre théorique. Il est basé sur une version PHIGS de précédents programmes d'analyse de données écrit par J. Goulon (X1, X2, XANES). Cependant, il a été modifié pour que les résultats de calculs théoriques élaborés puissent être inclus dans la procédure d'analyse. En particulier, la contribution des chemins de diffusion multiple peuvent être pris en compte dans le traitement du spectre EXAFS. Les résultats théoriques sont obtenus en utilisant le logiciel MSXAS [189] qui doit être également installé.

Le programme a été développé sur une machine IBM RISC System/6000 fonctionnant sous AIX. Le langage de programmation est le Fortran 77 et la librairie graphique graPHIGS est nécessaire. De plus, l'environnement X-Windows est recommandé. Il comprend environ 16000 lignes de source (X1, X2, XANES et MSXAS non inclus) et a demandé un long travail de programmation. Plusieurs routines graphiques proviennent du logiciel OSCAR [190] écrit par H. Mathis. De plus, l'installation sur d'autres systèmes Unix peut être envisagée si une librairie PHIGS est disponible.

La version actuelle permet la manipulation des signaux théoriques très facilement. Quant à l'analyse complète d'un spectre expérimental, il y a encore quelques améliorations à apporter mais cela demandera la collaboration avec des expérimentateurs spécialistes dans ce type de traitement.

Le menu principal comprend dix options. Les options Data setup, Change E_0 , Smooth concernent le traitement d'un spectre expérimental et consiste en une série de questions-réponses. C'est cette partie qui demande à être complétée pour améliorer la convivialité, notamment en ajoutant l'utilisation de la souris. Quant aux autres options, elle concernent plutôt le traitement des signaux théoriques et nous allons les décrire brièvement:

- Restore : charge un spectre théorique ou expérimental déjà traité précédemment (FTA ou en fonction de l'énergie);
- FT-Analyse : effectue la transformée de Fourier du spectre en cours de traitement;
- FT-Inverse : effectue l'inverse d'une transformée de Fourier d'une FTA en cours de traitement;
- Lee-table : permet de manipuler les fichiers de déphasages tabulés;
- New-table : crée un nouveau fichier de déphasages tabulés;

- Read theory (chin) : lit les signaux théoriques à partir d'un fichier au format d'une table dont la première colonne constitue les abscisses et les suivantes les différents signaux (ancien format de X1) et permet ensuite le traitement de ces signaux (somme, différence, FTA ...);

- Read theory (xas) : lit les signaux théoriques à partir d'un fichier au format de 'inf.xas' produit par le logiciel MSXAS et permet ensuite le même type de traitement que précédemment.

C'est un outil très pratique lorsqu'on travaille avec quelques dizaines de contributions χ_n^l car il permet de les visualiser et ainsi de voir lesquelles peuvent être négligées avant de procéder au traitement des autres individuellement ou additionnés (FTA en particulier). Il permet ensuite la manipulation des FTA produites (somme, différence ...) et la comparaison avec la FTA du spectre expérimental.

” Qu'est-ce qu'un adulte? Celui qui a fini de grandir? Non, l'homme n'a jamais fini de grandir. Chez lui, grandir ne concerne pas que la taille physique. Nous n'avons jamais fini de nous éduquer, et c'est le secret qui nous permettra de rester jeune malgré les années. Ce n'est plus un savoir qu'il nous faut posséder, c'est une aptitude à toujours apprendre et nous renouveler.”

Teilhard de Chardin (1881-1955)
savant et philosophe français

Chapitre 3

Analyse du spectre de quelques systèmes modèle: effet de la diffusion multiple

Afin d'examiner les possibilités offertes par la méthode de diffusion multiple pour l'étude de la structure de la matière en phase condensée, nous avons calculés les spectres de quelque système modèle dont la structure est connue expérimentalement ou peut être modélisée sans difficulté. Ces études montrent que la prise en compte de la diffusion multiple est certainement importante, y compris dans le cas de systèmes non linéaires, et qu'il est possible de reproduire les données expérimentales d'un système moléculaire si l'on pousse le calcul suffisamment loin. En revanche, elles mettent en évidence les limites de la méthodologie utilisée lorsqu'on s'intéresse à des systèmes relativement compliqués comme, par exemple, un solide. Nous présentons ci-dessous les résultats obtenus pour:

- a) une porphyrine de fer sans substituant axial et,
- b) deux formes cristallines de l'oxyde de titane TiO_2 , le rutile et l'anatase.

3.1 Porphyrines de fer

Les métallo-porphyrines sont des modèles appropriés pour étudier les effets MS car une grande variété de signaux sont attendus pour contribuer à l'absorption. La connaissance des amplitudes relatives de tous les signaux MS possibles, aussi bien que leur variation comme une fonction d'une déformation géométrique du macrocycle induite par la présence

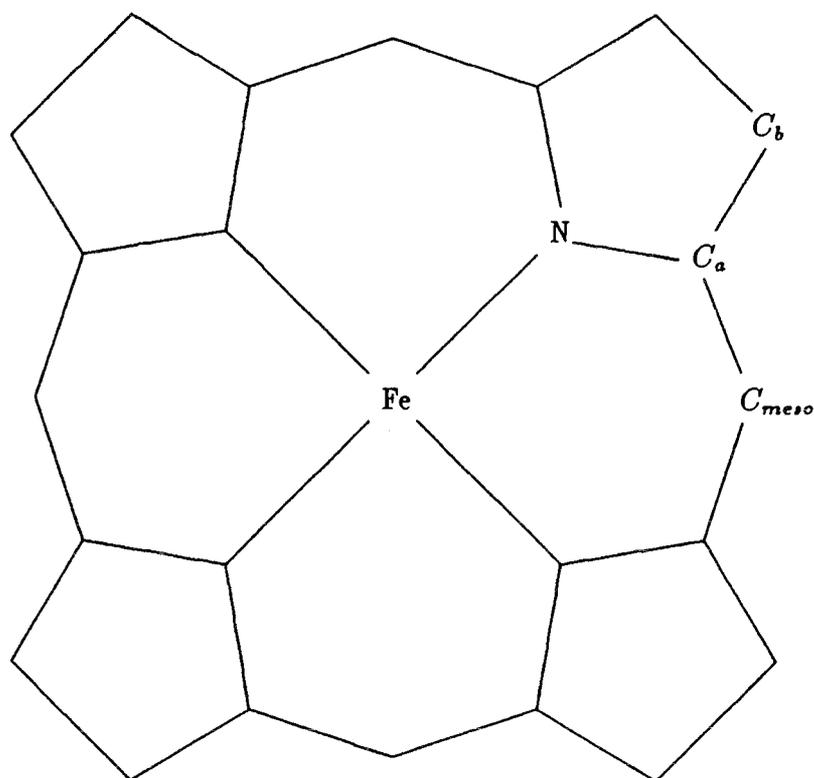


Figure 3.1: Représentation schématique du modèle porphyrine de fer.

de ligands axiaux, est essentielle pour interpréter le spectre de systèmes réels. En effet, l'étude de la structure de ces ligands axiaux, liée aux propriétés biologiques ou chimiques des porphyrines, est fait en général indirectement, c'est à dire par comparaison avec d'autres spectres de référence, par exemple, en utilisant la méthode des différences EXAFS {[191]-[193]}.

Notre but, ici, est de faire une étude théorique détaillée des contributions MS au spectre EXAFS des porphyrines de fer. Les calculs ont été effectués avec notre logiciel MSXAS [189]. Le potentiel moléculaire est de type muffin-tin avec les rayons de sphère: 2.62 u.a. pour Fe et 1.60 u.a. pour les autres atomes. L'approximation $X\alpha$ fut d'abord utilisée et ensuite, les effets de diffusion inélastiques ont été estimés en utilisant plusieurs potentiels d'échange-corrélation, comme le potentiel de Hedin-Lundqvist (HL) [194] ou le potentiel de Dirac-Hara (DH) [18]. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans "Chemical Physics" [195].

Les coordonnées cartésiennes utilisées pour le modèle de la porphyrine plane sont celles utilisées dans un précédent calcul $X\alpha$ [196] mais avec une distance $Fe - N$ légèrement plus grande (2.1 Å dans nos calculs). Dans la suite, C_a représentera les atomes de carbone des pyrroles liés aux azotes, C_b les autres carbones des cycles pyrroles et C_{meso} les atomes de carbone liés à deux atomes C_a (reliant ainsi deux cycles pyrroles), comme cela est schématisé sur la Figure 3.1 .

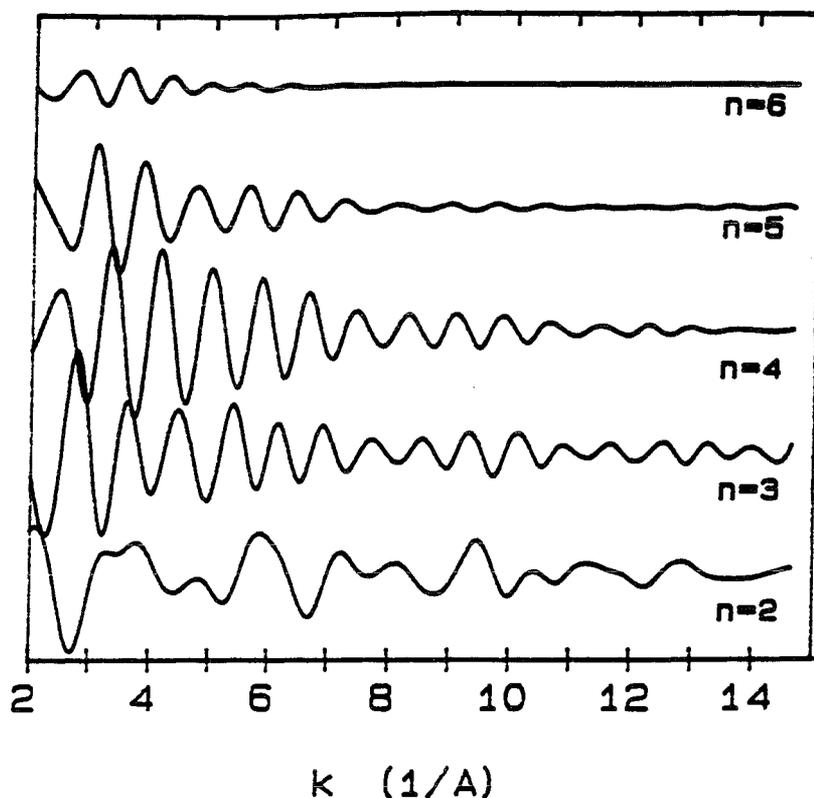


Figure 3.2: Contributions MS ($\chi_n k^2$) au spectre EXAFS du modèle porphyrine plane.

3.1.1 Résultats

Les contributions au spectre d'absorption du seuil K du fer ont été calculées pour tous les chemins de diffusion possibles d'ordre $n \leq 6$ limité seulement par la condition $2R \leq 11\text{Å}$, où $2R$ représente la longueur totale du chemin. Cela inclut un nombre total de 65 chemins de diffusion non équivalents ($4\chi_2$, $13\chi_3$, $31\chi_4$, $12\chi_5$ et $5\chi_6$). Chacun de ces chemins a un nombre de chemins associés qui lui sont équivalents par des conditions de symétrie, ce qui donne un nombre total de 800 chemins de diffusion. Le domaine d'énergie exploré est de 65 Rydbergs au dessus du seuil, ce qui nécessite le calcul des déphasages t_l pour $l \leq 20$.

Les différentes contributions d'ordre n sont dessinées sur la Figure 3.2 dans le cas d'une conformation plane pour le macrocycle. La contribution principale au coefficient d'absorption provient des signaux SS et des signaux MS d'ordre 3 et 4, ceux-ci ayant des amplitudes de même ordre de grandeur. Les termes d'ordre 3 et 4 rendent compte de la plus grande partie de l'effet MS et sont donc les contributions essentielles qui doivent être incluses dans l'analyse des données expérimentales. Cependant, bien que le terme χ_6 soit plutôt petit (mais encore observable), le terme χ_5 représente une contribution significative et ne peut donc être négligé. On peut noter sur cette Figure que l'amortissement des amplitudes du signal χ_n comme une fonction de l'énergie du photoélectron est plus rapide pour les termes d'ordre élevé, comme on pouvait s'y attendre par le fait que la série converge plus vite pour les petites valeurs (haute énergie) des éléments de la matrice τ .

La Figure 3.3 compare le module de la transformée de Fourier du signal SS à celui

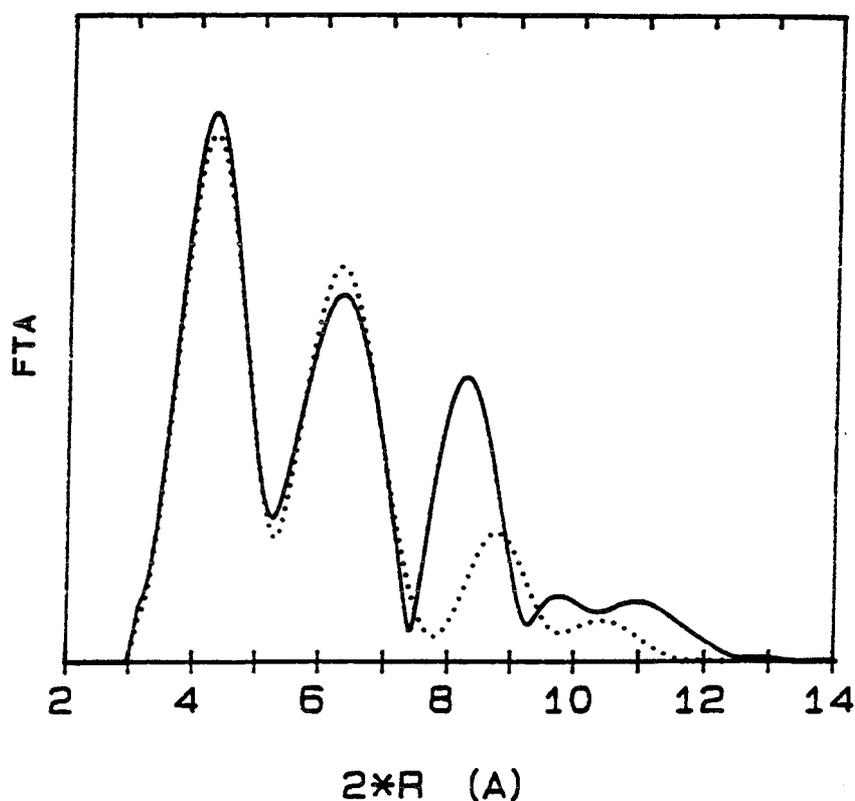


Figure 3.3: Module des FTA (SS et SS+MS) pour le modèle porphyrine plane

Signal SS: ligne pointillée, signal SS+MS: ligne continue.

du signal total SS+MS. Les effets de désordre (c'est à dire les effets thermiques) ont été introduits dans ces courbes mais qualitativement. En fait, pour les chemins SS, les effets de désordre peuvent être facilement introduits en utilisant un facteur de Debye-Waller $e^{-\sigma^2 k^2}$ qui multiplie l'amplitude de diffusion (où $\sigma^2 = \langle (R - \bar{R})^2 \rangle$ pour un chemin de longueur $2R$). Dans le cas de la diffusion multiple, le problème est plus difficile car, pour un chemin donné, plusieurs coordonnées normales interviennent. De plus, des termes anharmoniques peuvent apparaître dans la fonction de distribution radiale (provenant principalement des vibrations de déformation). Ainsi, un traitement rigoureux des effets de vibration moléculaire sur le spectre est difficile et nécessite, au moins, (1) le calcul du champ de force moléculaire et (2) le calcul des dérivées de l'intensité d'absorption par rapport aux modes normaux. Pour les systèmes complexes étudiés ici, la tâche est loin d'être réalisable sans augmenter le temps de calcul au delà de limites raisonnables et on est ainsi conduit à faire quelques approximations. Nous considérerons ici que les contributions anharmoniques sont petites comparées au principal terme quadratique et que l'effet moyen des vibrations moléculaires peut être représenté par un facteur de Debye-Waller. En outre, seulement deux facteurs seront utilisés. Nous distinguerons les chemins SS $Fe - N$ et les autres chemins (SS ou MS). Pour ces derniers, on s'attend à ce que le désordre soit important étant donné sa dépendance envers deux ou plus coordonnées internes. Nous avons utilisé une valeur de $\sigma^2 = 0.0025 \text{Å}^2$ pour les chemins $Fe - N$ et $\sigma^2 = 0.0045 \text{Å}^2$ pour les autres chemins de diffusion.

Nous remarquons, sur la Figure 3.3, que les deux premiers pics, qui correspondent aux

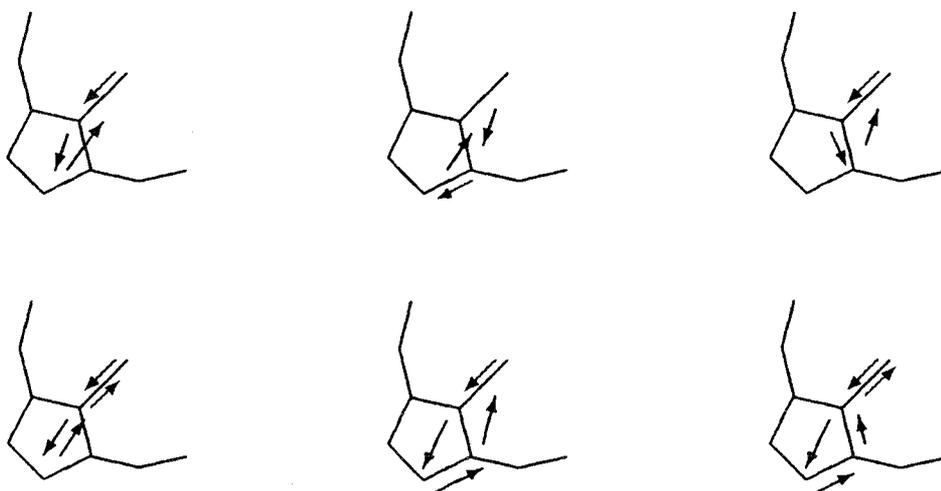


Figure 3.4: Principaux chemins contribuant au spectre d'absorption des porphyrines.

signaux provenant de la première et de la deuxième couche, c'est à dire $Fe - N - Fe$ et $Fe - C_a - Fe$, ne sont pas beaucoup modifiés par l'inclusion de la diffusion multiple. Les petites différences entre les deux courbes sont dues aux contributions de diffusion des chemins: $Fe - N - C_a - Fe$ et $Fe - N - C_a - N - Fe$ dont les longueurs sont 6.61 Å et 6.96 Å, respectivement. A l'inverse, les pics au dessus de 8 Å sont modifiés de manière significative quand les effets MS sont pris en compte. Trois pics, au lieu de deux, sont à présent observés. Leur intensité est beaucoup plus grande et les valeurs de R correspondant à leur maximum sont complètement différentes. Ces résultats confirment que de grandes amplitudes MS interviennent pour les métalloporphyrines et illustrent les difficultés à extraire directement des informations structurales à partir des données expérimentales pour ces systèmes et en particulier pour des distances interatomiques supérieures à 3 Å.

Toutefois, une analyse détaillée des résultats montre que quelques chemins rendent compte de la plus grande partie de l'intensité MS. Ces chemins comportent seulement la diffusion par les atomes appartenant aux cycles pyrrole et sont schématisés sur la Figure 3.4. D'autre part, la diffusion multiple résultant des chemins passant par les atomes C_{meso} du macrocycle est plutôt faible. Il faut remarquer, cependant, que le chemin "hexagonal" $Fe - N - C_a - C_{meso} - C'_a - N' - Fe$ et le chemin "aller-retour" $Fe - N - C_a - C_{meso} - C_a - N - Fe$ fournissent la principale contribution au faible signal χ_6 .

Eu égard aux remarques précédentes et au fait que la diffusion multiple est très sensible aux modifications des angles de liaison, des perturbations géométriques du macrocycle seront plus ou moins reflétées dans la forme du spectre dépendant essentiellement de l'orientation des cycles pyrroles par rapport au métal et de la distance $Fe - N$. Nous avons examiné ici l'effet de la géométrie en calculant le coefficient d'absorption pour deux conformations typiques du macrocycle: une forme "ridée" (ruffled) avec une symétrie D_{2d} , qui est fréquente dans les métalloporphyrines tétracoordonnées, et une forme "dôme" avec une symétrie C_{4v} , qui est la conformation habituelle des systèmes pentacoordonnés [193, 197]. Dans le cas de la forme ridée, nous avons pris un angle de 13° entre les cycles pyrroles et le plan des quatre atomes d'azote, l'atome de fer se trouvant dans ce plan. D'après la référence [197], les atomes d'azote se rapproche de l'atome de fer

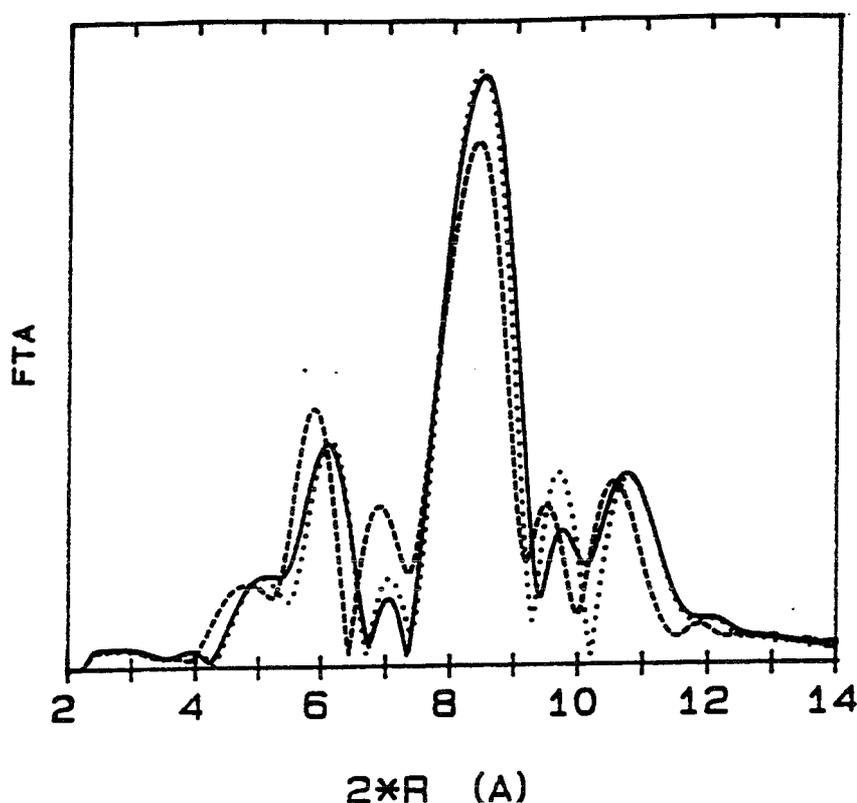


Figure 3.5: Module des FTA des signaux MS pour différentes conformations.

plane: ligne continue, dôme: ligne pointillée, ridée: ligne en tireté.

(1.99 Å). La forme dôme présente souvent un très petit angle de pyramidalisation et la principale perturbation provient du fait que le métal se trouve en dehors du plan des atomes d'azote. Nous avons pris ici un déplacement du fer hors du plan égal à 0.2 Å. Les distances interatomiques de l'ensemble porphyrinato restent inchangées (excepté les distances $C_a - C_{meso}$, voir ref. [197]) de manière à limiter le nombre de variables géométriques.

Les modules des transformées de Fourier des signaux MS calculés pour les deux conformations sont comparés sur la Figure 3.5 à celui obtenu pour la porphyrine plane. Les courbes pour les conformations dôme et plane sont très proches. En fait, le déplacement du fer hors du plan est partiellement compensé par l'apparition du dôme formé avec les cycles pyrroles et donc, l'angle des chemins de diffusion multiple ne change pas beaucoup. Par exemple, l'angle $Fe - N - C_b$ varie de 163.2° dans la conformation plane à 163.7° dans la conformation dôme. On observe davantage de différences significatives pour la porphyrine ridée. Cependant, dans ce cas, on peut montrer que le changement dans le spectre est dû à la contraction du macrocycle qui conduit à des distances $Fe - N$ plus courtes. En fait, les autres modifications géométriques en passant de la forme plane à la forme ridée peuvent être représentées par une rotation des groupes pyrroles autour de la liaison $Fe - N$ et par un déplacement hors du plan des atomes C_{meso} . La première de ces perturbations ne modifie pas la diffusion multiple qui provient des atomes du pyrrole et la seconde n'a guère d'influence car les atomes C_{meso} n'interviennent pas dans les chemins importants.

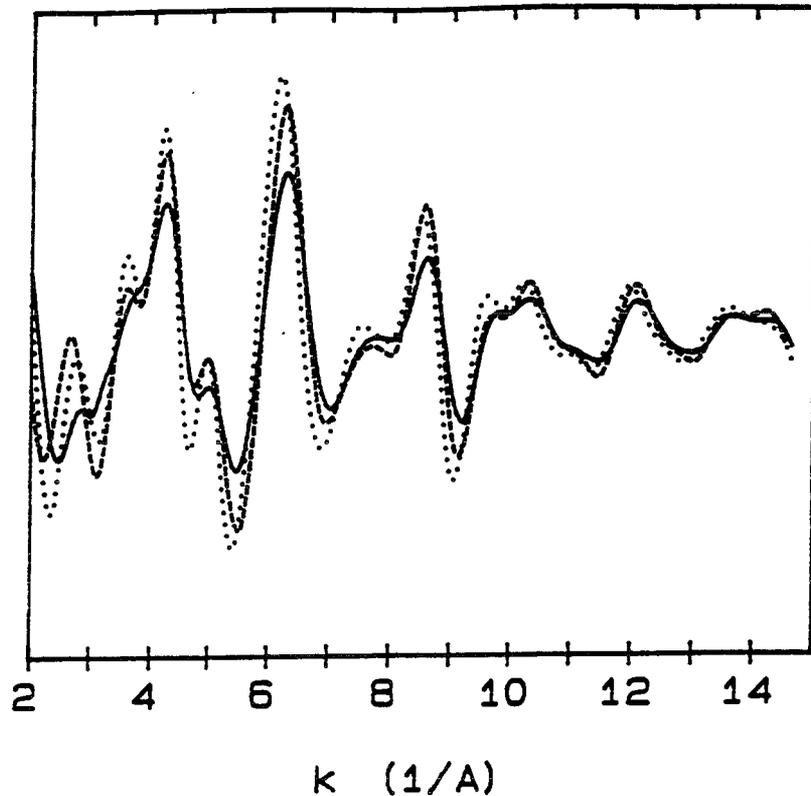


Figure 3.6: Spectre EXAFS calculé (χk^2) pour différents potentiels (porphyrine ridée).

$X\alpha$: ligne pointillée, Hedin-Lundqvist: ligne continue, Dirac-Hara: ligne en tireté.

Les résultats précédents montrent que de grands effets de diffusion multiple prennent place dans l'absorption X des métalloporphyrines. Les amplitudes calculées doivent être considérées comme une limite supérieure pour ces systèmes chimiques. En effet, nous avons déjà indiqué que le désordre vibrationnel diminuerait l'intensité du signal. Le facteur de Debye-Waller utilisé dans ce travail rend compte de ce fait mais sa valeur est probablement sous-estimée pour plusieurs chemins de diffusion. En outre, il y a d'autres sources de diminution de l'amplitude qui n'ont pas été considérées dans les calculs ci-dessus. Les principaux effets sont surtout dûs aux interactions du photoélectron avec les autres électrons du système qui peut être vu comme un plasma excitable conduisant à des pertes inélastiques pendant le processus de diffusion. Ceci réduit significativement le chemin libre moyen du photoélectron. Les processus de diffusion multiple, qui correspondent en général aux longs chemins, sont donc particulièrement sensibles à ces interactions. L'utilisation de potentiels complexes comme les potentiels habituels HL [194] et DH [18] permet le calcul du chemin libre moyen à une énergie donnée et l'inclusion explicite des pertes inélastiques dans le spectre théorique. De plus, on doit considérer l'effet des excitations multiélectroniques dont l'influence est moins bien connue et plus difficile à calculer; cela nécessite une étude séparée [142]. Finalement, la durée de vie finie du trou de coeur et la résolution expérimentale limitée produisent un élargissement du spectre qui est ordinairement estimé dans les calculs grâce à l'introduction d'un chemin libre moyen effectif.

Sur la Figure 3.6, nous présentons quelques résultats pour le spectre de la porphyrine ridée obtenus en utilisant les potentiels $X\alpha$, HL [194] et DH [18]. Le chemin libre moyen

calculé dans la région de l'EXAFS est proche de 7 Å, valeur intermédiaire parmi les longueurs des chemins de la Figure 3.4 (variant entre 6.40 Å et 9.10 Å). L'amplitude du spectre calculé dépend du type de potentiel utilisé et on peut noter également des petites différences entre les phases des courbes. La courbe Hedin-Lundqvist est, comme prévu, moins intense que la courbe $X\alpha$ et la courbe Dirac-Hara. Néanmoins, à part ces différences, les trois calculs donnent des résultats comparables et confirment la présence de forts effets de diffusion multiple.

Nos calculs peuvent être comparés avec les données expérimentales pour la porphyrine de fer ridée $Fe^{II}TPP$ [198, 199]. Sur la Figure 3.7, nous présentons la transformée de Fourier du spectre calculé HL pour le modèle ridé qui peut être directement comparé avec les résultats expérimentaux correspondant des ref. [198, 199]. Toutes les caractéristiques expérimentales du spectre (jusqu'à 5 Å) sont très bien reproduites par les calculs et l'amplitude relative des pics autant que les phases sont correctement prédites. Au delà de $R = 5\text{Å}$ (c'est à dire pour une longueur de chemin supérieure à 10 Å), l'accord n'est pas aussi bon; ce n'est pas surprenant puisque nous avons limité la série MS à $2R \leq 11\text{Å}$. Pour $R \leq 5\text{Å}$, les petites différences entre la théorie et l'expérience peuvent être expliquées par le fait que notre modèle ne s'ajuste pas exactement aux coordonnées expérimentales mais surtout par la voie approximative avec laquelle les effets de désordre ont été introduits dans les calculs. Une analyse quantitative des données expérimentales incluant les effets de diffusion multiple apparaît donc comme possible mais cela nécessitera le développement d'une méthode plus élaborée pour prendre en compte les vibrations moléculaires dans les spectres d'absorption X.

3.1.2 Conclusion

Le calcul des contributions MS au spectre d'absorption X des métalloporphyrines a montré que ces effets sont très grands même dans le cas d'un macrocycle non plan perturbé. Les termes jusqu'au cinquième ordre doivent être inclus pour analyser le spectre expérimental de ces systèmes mais heureusement, seuls, quelques chemins, reliant l'atome de fer à ceux des cycles pyrroles, sont responsables de la plus grande partie de l'amplitude MS totale. Par conséquent, les futures applications de la théorie MS aux études structurales des métalloporphyrines pourraient être limitées à ces chemins. Les intensités des effets MS sont comparables pour les conformations habituelles du macrocycle (plane, dôme, ridée) et donc, on ne s'attend pas à ce que des petites perturbations sur le macrocycle changent beaucoup la forme du spectre. Les principaux effets sont dûs aux modifications des distances $Fe - N$ qui sont, en général, plus courtes dans le cas des porphyrines ridées. La complexité des molécules rend difficile une évaluation précise des effets de désordre vibrationnel. Cependant, nos résultats confirment l'aptitude du modèle MS- $X\alpha$ pour interpréter les spectres d'absorption X.

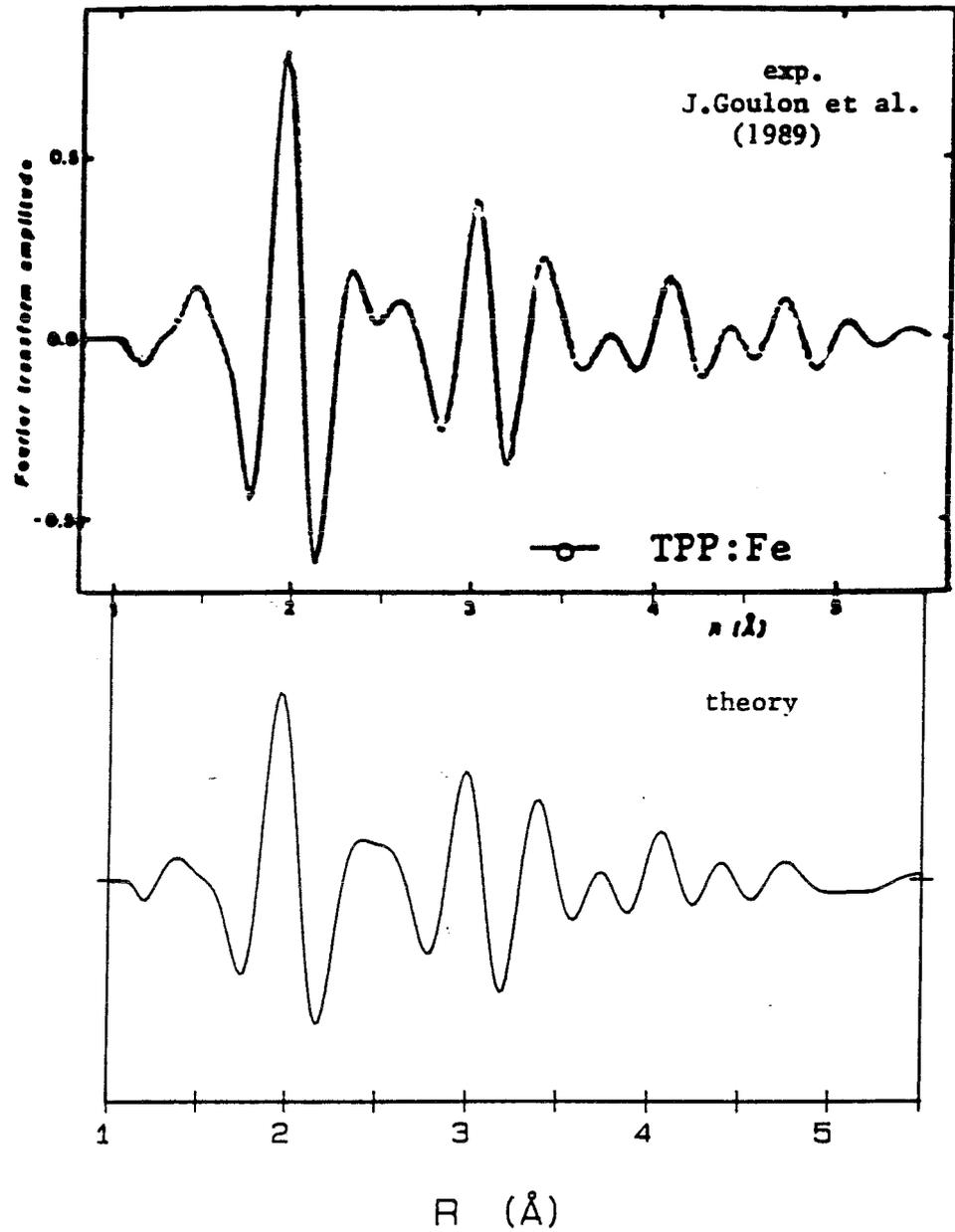


Figure 3.7: FTA pour le potentiel HL (porphyrine ridée) comparée à l'expérience.

L'expérience (haut) est tirée des références [198, 199].

3.2 Oxydes de titane

Le titane catalyse plusieurs processus photochimiques, comme l'oxydation partielle d'hydrocarbures, la décomposition de l'eau (pour former H_2 et O_2) ou la réduction de NH_3 , grâce au caractère semiconducteur de son oxyde [200]. Les propriétés acido-basiques de sa surface le rendent actif dans la décomposition d'alcool. De plus, il a été grandement utilisé comme support pour des catalyseurs métalliques grâce à ses propriétés de surface et à sa capacité pour accroître l'activité et la sélectivité du métal dans l'hydrogénation et la déshydrogénation [201]. Quand il agit comme catalyseur ou comme support, cet oxyde se trouve, dans la plupart des cas, sous les formes cristallines de l'anatase ou du rutile. Néanmoins, il y a un intérêt grandissant pour les systèmes amorphes basés sur TiO_2 où l'oxyde de titane est déposé ou incorporé dans la matrice d'un second oxyde de manière à augmenter la surface et donc la sélectivité et/ou l'activité catalytique. Ces composés mixtes présentent un nouvel intérêt dans le domaine des sciences des matériaux pour préparer les verres et les céramiques de titane [202].

Pour ces systèmes, les spectroscopies d'absorption X, que ce soit l'EXAFS ou le XANES, sont les meilleures techniques pour obtenir une information sur la structure géométrique. Etant donné l'intérêt de ces nouveaux matériaux amorphes, la région XANES du seuil Ti -K des oxydes, alcoolates et chlorures cristallins ont été le sujet de plusieurs études théoriques et expérimentales {[203]-[209]}, bien qu'une interprétation finale n'ait pas été apportée. Par exemple, Emili et al. [203] ont relié le pré-seuil de Ti avec la géométrie de coordination autour des centres Ti dans les verres $TiO_2 - SiO_2$, tandis qu'Asbrink et al. [204] ont relié le même point à l'état d'oxydation dans les systèmes $TiO_2 - VO_x$. D'autre part, Grunes [205] a donné les caractéristiques des seuils de l'anatase et du rutile sur la base de calculs faits pour l'octaèdre TiO_6 , mais ces unités ne reproduisent pas la périodicité et l'ordre à longue distance présent dans les structures cristallines. Dans le travail plus complet de Brydson et al. [206], le spectre XANES d'un système avec plusieurs couches atomiques a été calculé en utilisant le formalisme de diffusion multiple.

Des données EXAFS ont également été présentées dans la littérature pour l'anatase [210, 211] et pour d'autres composés amorphes du titane [208, 209]. Dans le cas de l'anatase, il a été montré que toutes les fois qu'un fit à couche multiple est effectué, l'incertitude sur les positions atomiques devient supérieur à 0.1 Å au delà de distances faisant intervenir plus de trois octaèdres couplés [210].

Toutes ces études révèlent l'importance des oxydes de titane et des systèmes de titane en général, autant que les difficultés à interpréter leur spectre d'absorption X qui constitue à peu près le seul outil pour obtenir des informations sur les géométries de coordination dans les systèmes amorphes. Ainsi, l'analyse complète du spectre des oxydes cristallins, ayant une structure bien connue, apparaît être une étape importante dans la compréhension de ces systèmes amorphes.

Nous présentons donc ici des calculs théoriques détaillés pour les oxydes de titane sous forme cristalline, le rutile et l'anatase. Les expériences XAS ont été réalisées sur la

station EXAFS 8.1 du "Synchrotron Radiation Source" aux laboratoires de Daresbury par A. Muñoz-Páez (Université de Séville, Espagne). Le spectre a été calculé en utilisant l'approximation locale. Des potentiels de type Muffin-tin estimés par une somme moyenne de potentiels atomiques ont été employés. Les rayons de muffin-tin utilisés ici ont été obtenus en accord avec le critère de Norman de manière à ce que les sphères atomiques soient presque tangentes: cela donne $R_{Ti} = 2.04$ u.a. et $R_O = 1.66$ u.a. Le spectre théorique est aussi extrêmement sensible au type d'approximation locale pour le potentiel d'échange-corrélation. Nous utilisons ici le potentiel d'échange de Dirac-Hara [18] qui semble donner les meilleurs résultats dans les études XAS [212, 213]. Le spectre est alors remanié pour prendre en compte les pertes inélastiques en utilisant l'approche de Hedin-Lundqvist [194] ce qui permet le calcul du chemin libre moyen effectif du photoélectron à une énergie cinétique donnée. Le niveau de Fermi et le potentiel interstitiel ont été évalués de la même manière que pour l'analyse XANES [214]. L'analyse supplémentaire du spectre EXAFS de l'anatase en utilisant l'approche en diffusion simple [215] a été effectuée. Le fit a été fait dans l'espace des k et des R en utilisant les fonctions d'amplitude des diffuseurs et de déphasage obtenues à partir du spectre expérimental.

3.2.1 Description des modèles

Dans le rutile et l'anatase, six atomes d'oxygène sont placés autour des atomes de titane formant un octaèdre légèrement déformé et tout atome d'oxygène se trouve entre trois atomes de titane. Ils sont tout deux tétragonal et les principales différences structurales proviennent de la manière dont les octaèdres sont déformés et reliés ensemble [216]. Dans nos calculs, nous avons considéré des clusters d'atomes constitués d'un atome de titane (l'atome absorbant) entouré par un nombre donné d'atomes voisins (soit O , soit Ti) pour lesquels la distance par rapport à l'atome central Ti est plus courte qu'une certaine valeur. L'unité de base est un octaèdre déformé avec deux distances $Ti - O$ différentes. Dans le rutile, il y a quatre distances $Ti - O$ à 1.946 \AA et deux à 1.984 \AA . Le groupe de symétrie est D_{2h} . Dans l'anatase, les distances correspondantes sont 1.937 \AA et 1.964 \AA , et le groupe de symétrie est D_{2d} .

Le calcul du spectre XAS d'un solide cristallin requiert le choix d'un modèle convenable représentant les propriétés électroniques du solide aussi bien que possible. Etant donné les limitations des calculs, le nombre d'atomes considéré ne serait pas très grand, mais garder ce nombre trop petit pourrait conduire à des résultats imprécis ou même irréalistes. L'effet de la taille du cluster sur les calculs a déjà été examiné lors de l'analyse de la région XANES [214]. A partir de ces résultats, on peut conclure, pour le rutile, qu'au moins 51 atomes doivent être inclus dans les calculs pour obtenir toutes les caractéristiques spectrales, dont l'intensité, cependant, peut encore être modifiée par des couches supplémentaires. Une bonne convergence est obtenue pour le modèle à 75 atomes. Ce modèle inclut tous les atomes dans un rayon de 5.5 \AA et peut être considéré comme le plus simple cluster décrivant correctement les propriétés électroniques du solide. Le modèle équivalent pour l'anatase est un cluster de 63 atomes ($Ti_{29}O_{34}$). De précédent calcul sur SiO_2 [213, 217, 218] et sur la blende ZnS [213] ont abouti à une définition de la taille du cluster reproduisant les propriétés du solide comparable à la nôtre.

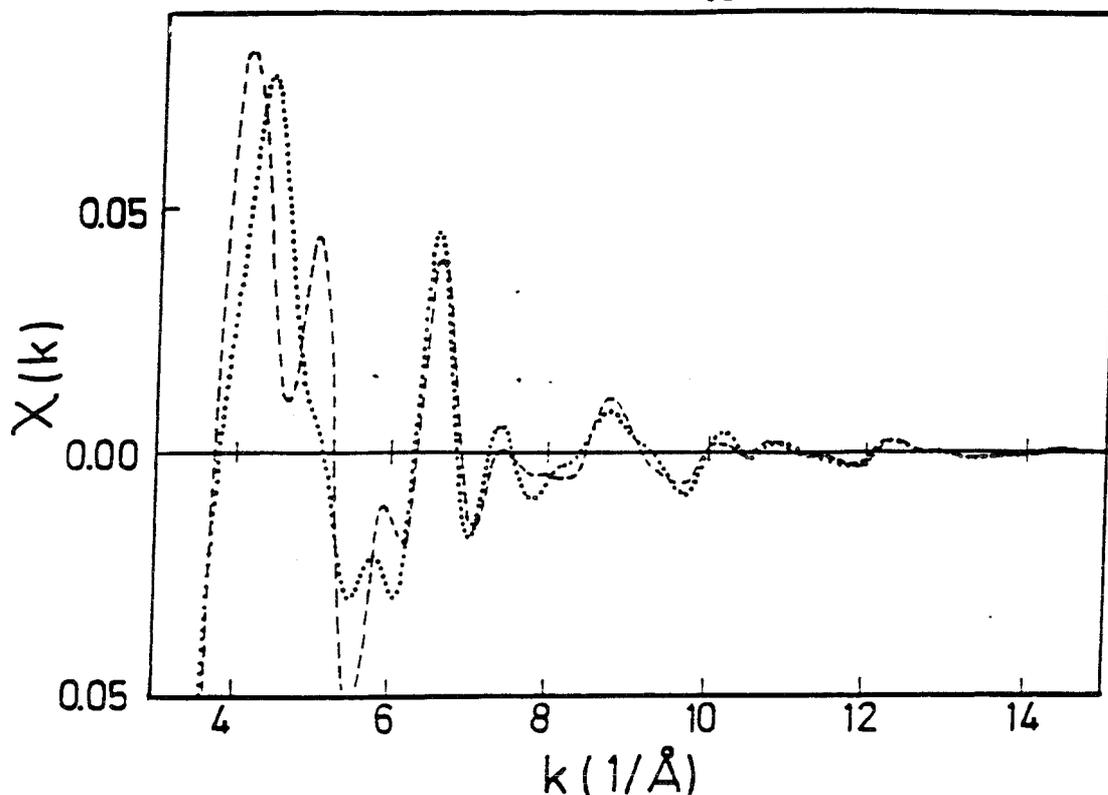


Figure 3.8: Spectres EXAFS théoriques (SS-SS+MS) pour l'anatase

Amplitudes relatives des oscillations EXAFS calculées en diffusion simple (tireté) et en diffusion multiple (pointillé) dans le cas de l'anatase.

3.2.2 Résultats

Dans la simulation des spectres EXAFS de l'anatase et du rutile, les chemins de diffusion les plus significatifs ont été choisis dans chaque cas et leur contribution au coefficient d'absorption calculée.

Les chemins de diffusion considérés dans le cas de l'anatase sont ceux de longueur totale inférieure à 10 Å. Cela inclut seulement les termes χ_2 , χ_3 et χ_4 de la série de diffusion puisqu'on ne trouve pas de χ_n avec $n > 4$ pour des longueurs plus petites que 10 Å. Sur la Figure 3.8, nous comparons les calculs en diffusion simple avec les calculs en diffusion multiple. Nous pouvons noter que l'introduction des effets de diffusion multiple induit quelques changements dans la région de basse énergie du spectre, c'est à dire entre 4 et 6 Å⁻¹, le reste de la courbe de diffusion simple demeurant inchangée. Ainsi, les effets MS ne produisent pas de changements drastiques dans le spectre. Suivant ce fait, un calcul standard en diffusion simple [215], en utilisant six couches et à partir des contributions $Ti - O$ et $Ti - Ti$, reproduit tout à fait bien les données filtrées avec Fourier, comme cela est montré sur la Figure 3.9 (voir les paramètres structuraux dans le Tableau 3.1). Le principal problème dans ce fit concerne les contributions des couches 3, $Ti - O$, et 4, $Ti - Ti$, presque à la même distance et opposées en phase.

A l'opposé des résultats pour le spectre de l'anatase, le spectre EXAFS du rutile ne

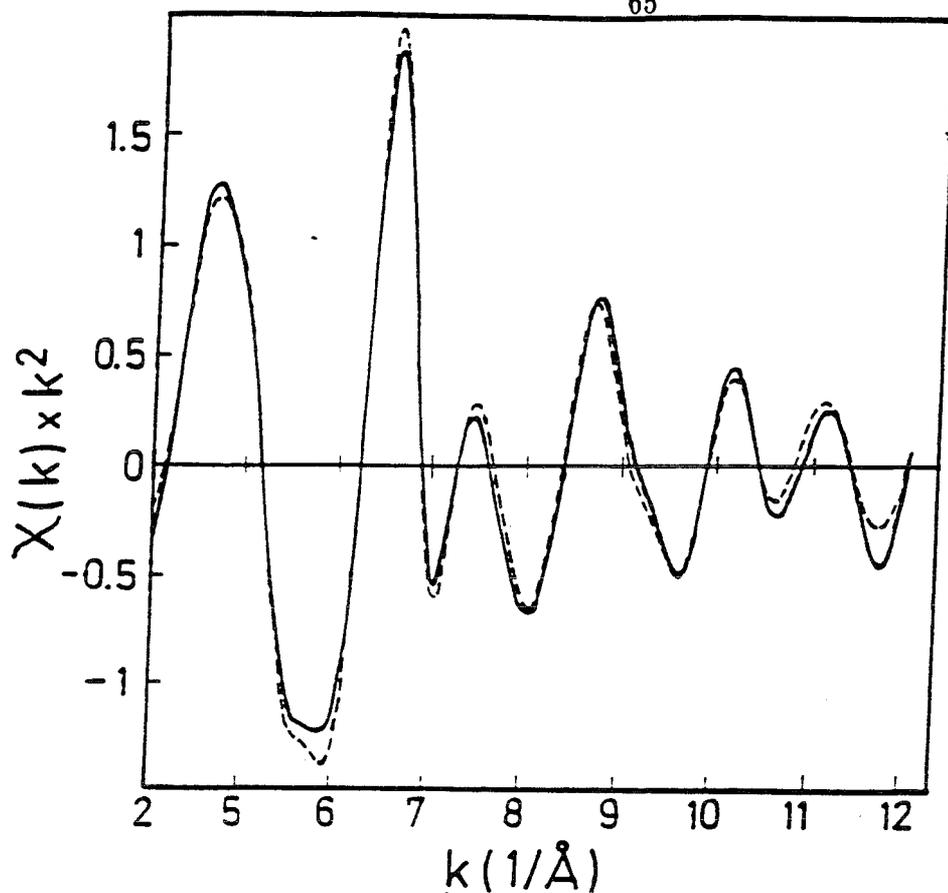


Figure 3.9: Spectres EXAFS expérimental et théorique pour l'anatase

Comparaison des oscillations EXAFS calculées en diffusion simple (tireté) et expérimentales (continue) pour l'anatase.

Paramètres EXAFS				Données cristallographiques		
Couche	N ^a	R (Å) ^b	$\Delta\sigma^2$ (Å ²) ^c	Couche	N × R (Å)	Octaèdre
Ti - O	6.6	1.94	0.00367	Ti - O	4 × 1.93	1 ^{er}
Ti - Ti	3.8	3.06	-0.00469	Ti - Ti	4 × 3.04	2 ^{ème}
Ti - O	12.2	3.81	0.00080	Ti - O	8 × 3.86	
Ti - Ti	4.2	3.84	-0.00194	Ti - Ti	4 × 3.78	
Ti - O	13.4	4.28	0.00150	Ti - O	8 × 4.25	3 ^{ème}
					8 × 4.27	
					4 × 4.75	
Ti - Ti	8.5	4.87	0.00131	Ti - Ti	8 × 4.85	4 ^{ème}

a) Nombre de coordination, b) Distances de coordination, c) Facteur Debye-Waller.

Tableau 3.1: Paramètres de fit EXAFS et données cristallographiques pour l'anatase

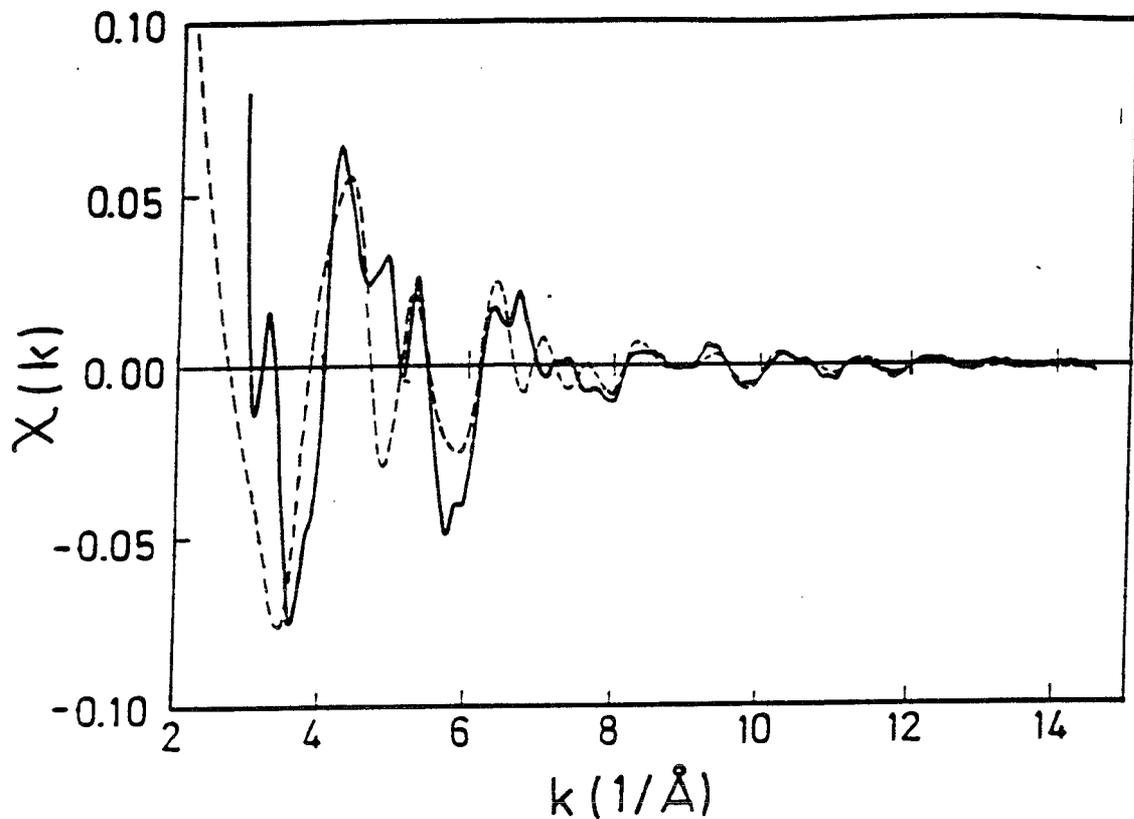


Figure 3.10: Spectres EXAFS expérimental et théorique (SS) pour le rutile

Comparaison des oscillations EXAFS expérimentales (continue) et calculées (tireté) en diffusion simple pour le rutile.

peut pas être reproduit en utilisant uniquement la diffusion simple. A partir de là, nous en avons déduit que les contributions MS devaient être significatives dans ce cas, comme cela est suggéré sur la Figure 3.10 qui montre des différences considérables entre les calculs en diffusion simple et l'expérience. Comme première approche, des calculs en diffusion multiple similaire à ceux effectués dans le cas de l'anatase ont été réalisés, quoique dans ce cas, les termes χ_2 , χ_3 , χ_4 , χ_5 et χ_6 de la série de diffusion pour des longueurs inférieures à 12 Å furent calculés. Comme on peut le voir sur la Figure 3.11, l'accord avec l'expérience ne s'améliore que très légèrement lorsque ce type de contributions de diffusion multiple est pris en compte.

Ultérieurement, afin d'évaluer la contribution des termes de diffusion de plus grand ordre, nous avons effectué un calcul complet du coefficient total d'absorption similaire à ce qui est fait dans la région du XANES, c'est à dire par inversion directe de la matrice. A cause des limitations des calculs, la valeur de k fut gardée inférieure à 7 \AA^{-1} . Le cluster pour ce calcul était le cluster à 75 atomes ($2R = 11 \text{ \AA}$). En outre, un cluster de 105 atomes ($2R < 13 \text{ \AA}$) a également été envisagé. Les résultats montrent que le coefficient d'absorption dans la région de l'EXAFS est presque identique pour ces deux clusters, comme c'était déjà le cas pour le XANES [214]. Toutefois, la supposition que les effets de diffusion multiple devaient être influent dans ce composé, c'est à dire que les termes d'ordre supérieur à 2 dans la série de diffusion devaient donner une contribution significative au spectre EXAFS, paraît correcte. Cela est tout à fait clair sur la Figure 3.12, où l'on

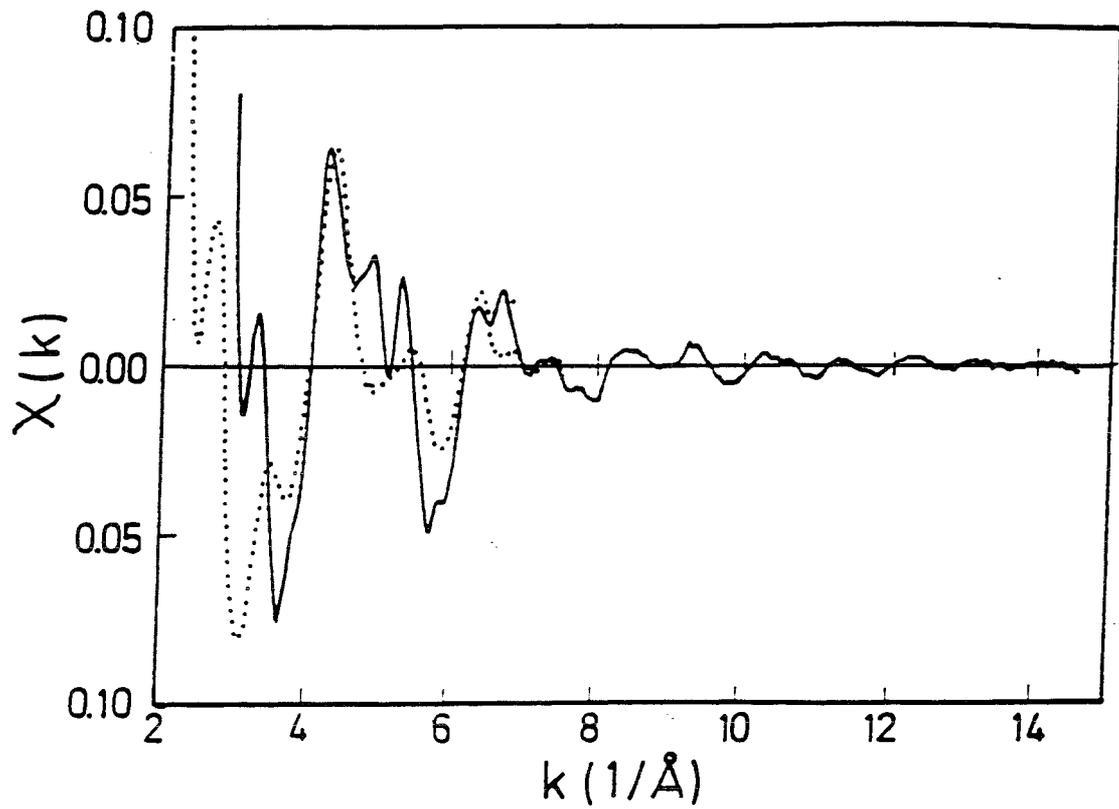


Figure 3.11: Spectres EXAFS expérimental et théorique (SS+MS) pour le rutile

Comparaison des oscillations EXAFS expérimentales (continue) et calculées en diffusion multiple (pointillé) pour le rutile.

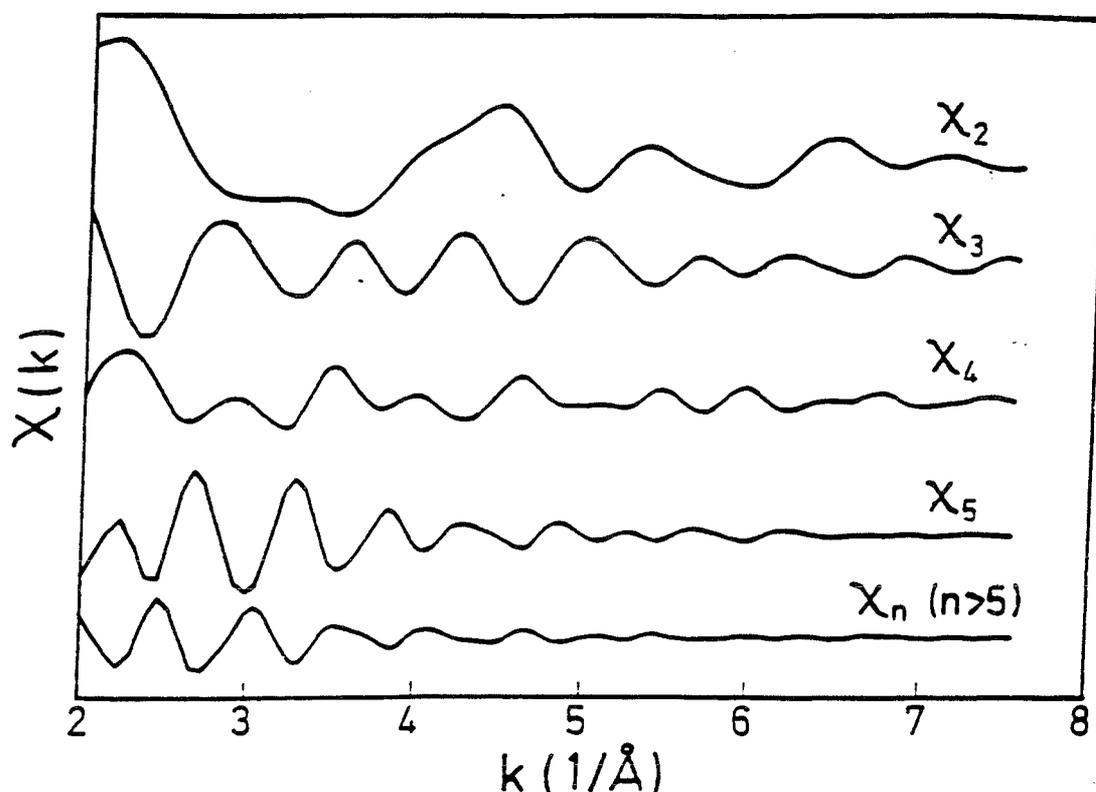


Figure 3.12: Termes séparés de la série de diffusion pour le rutile

Termes de la série de diffusion calculés par inversion directe de la matrice pour un cluster de 75 atomes du rutile.

a dessiné les termes de la série de diffusion indépendamment, ce qui nous montre que l'intensité des termes d'ordre supérieur à 5 n'est pas négligeable pour le domaine d'énergie étudié. Finalement, on peut remarquer que quelques chemins de diffusion joignant des atomes qui ne sont pas inclus dans ces clusters pourraient conduire à des contributions de diffusion multiple notables à cause de la structure particulière du rutile. En effet, les atomes Ti des coins et bords de l'octaèdre sont parfaitement alignés dans quatre directions, une selon la diagonale de la cellule unitaire et les trois autres selon des axes perpendiculaires au centre des faces. Etant donné cet alignement, l'effet de focalisation peut augmenter l'intensité des termes de la série de diffusion d'ordre élevé même pour des chemins de longueur supérieure à 12 Å. Ainsi, dans un effort supplémentaire pour reproduire le spectre expérimental, nous avons inclus tous les chemins de diffusion dans ces directions jusqu'à $R = 18\text{Å}$ et d'ordre $n = 6$. Leur contribution a été ajoutée à ce qui était obtenu pour le cluster de 75 atomes. Comme on peut le voir sur la Figure 3.13, quelques améliorations sont produites par cette extension du calcul, bien que les résultats obtenus soient encore loin d'une reproduction satisfaisante des données expérimentales.

L'accord insuffisant entre l'expérience et les calculs pourrait montrer l'incapacité des théories monoélectroniques à reproduire le spectre EXAFS du rutile, puisque le type de calculs et la taille du cluster sont appropriés pour ce type de systèmes.

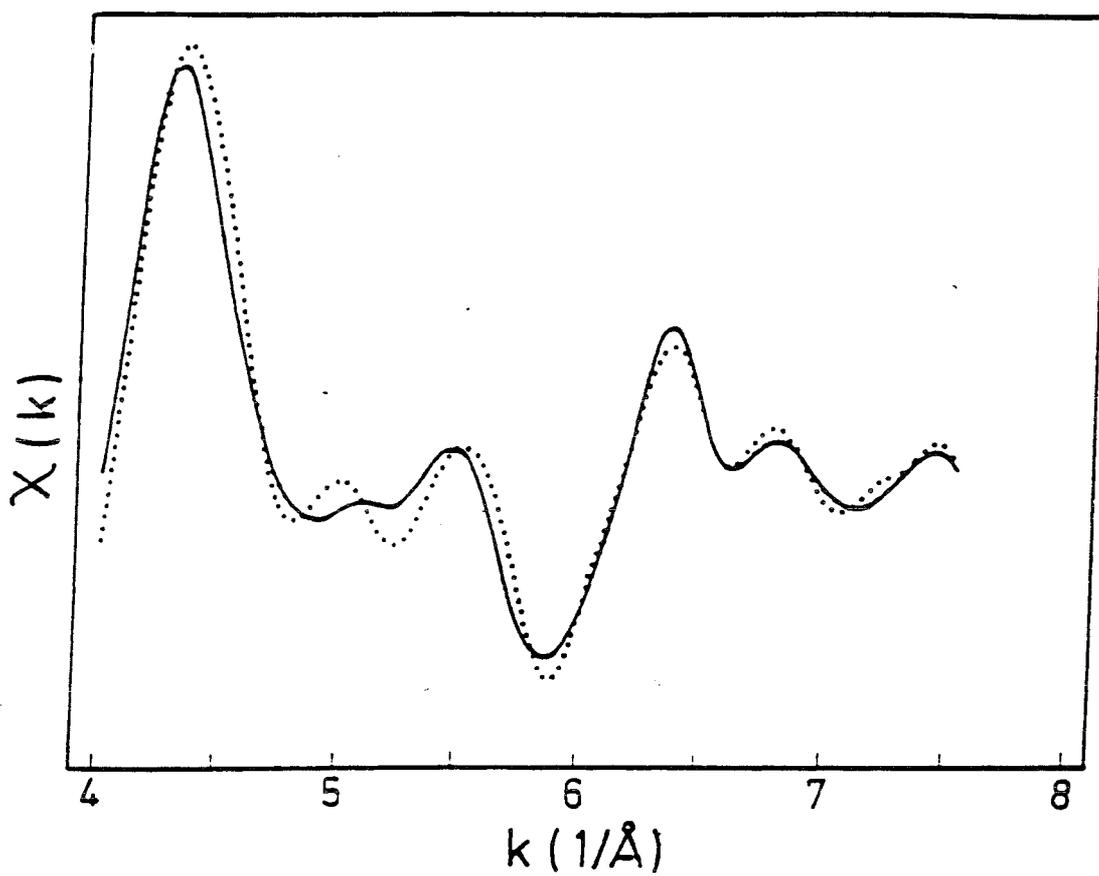


Figure 3.13: Effet des très longs chemins linéaires sur le spectre du rutile

Cluster 75 atomes: ligne continue,
Cluster 75 atomes + chemins linéaires jusqu'à $R = 18 \text{\AA}$: ligne pointillé.

3.2.3 Conclusion

Nous avons montré que les effets de diffusion multiple donnent des contributions significatives au spectre d'absorption X du rutile et de l'anatase. Dans la région de l'EXAFS, le spectre de l'anatase est bien reproduit avec l'approche en diffusion simple au dessus de 6 \AA^{-1} . Réciproquement, dans le cas du rutile, les meilleurs calculs effectués ici, lesquels approchent la limite de ce que l'on peut obtenir en utilisant une théorie monoélectronique dans le formalisme de diffusion multiple, présentent encore des différences substantielles avec les données expérimentales. Des effets multiélectroniques sont probablement à l'origine de ces différences qu'il faudrait inclure dans les programmes actuels. Les équations nécessaires pour ce faire ont déjà été publiées [142]. Cependant, le travail de programmation correspondant demandera un effort considérable qui n'a pas été envisagé dans notre travail.

"Il n'y a pas de modèle pour qui cherche ce qu'il n'a jamais vu."

Paul Eluard (1895-1952)
poète français

Chapitre 4

Etude de la structure en solution de complexes dinitrosyles de fer

Une condition pour qu'un composé organométallique soit une espèce active en catalyse homogène est la présence de sites insaturés liés à un métal. Les complexes nitrosyle représentent une famille très intéressante de catalyseurs dans lesquels l'insaturation dépend étroitement de la structure de la liaison métal-nitrosyle. En effet, NO peut être formellement considéré comme un donneur de 1 ou 3 électrons. Dans le premier cas, il se comporte comme l'anion ^-NO (isoélectronique de O_2) et donne des géométries coudées et des liaisons métal- NO plus longues. Dans le second cas, il se comporte comme le cation ^+NO (isoélectronique de CO) et conduit à des liaisons métal- NO plus courtes et linéaires. La question de savoir si un ligand nitrosyle sera linéaire ou coudé se résout habituellement comme suit. Si il y a une OM non liante sur le métal disponible, une paire d'électrons de l'azote peut se placer ici et permettre à l'azote de former une orbitale hybride sp pour produire une liaison σ avec le métal et avec une liaison π en retour (Figure 4.1), ce qui conduit à une structure linéaire. D'autre part, si toutes les orbitales liantes sur le métal sont pleines, la paire d'électrons doit occuper une orbitale non liante sur l'azote nécessitant une hybridation sp^2 conduisant à un système coudé (Figure 4.1).

On peut donc s'attendre à des valeurs de l'angle Métal-N-O assez différente en fonction de la nature du métal et des ligands voisins. En effet, les données expérimentales pour les angles de liaison métal- NO varient entre 180° et 120° [219]. L'interconversion entre ces deux modes de liaison est possible, par exemple, pendant une réaction chimique de sorte qu'un changement de la coordination du métal puisse survenir tout en respectant la règle des 18 électrons. Une preuve expérimentale d'un équilibre conformationnel entre les deux formes de liaison métal-nitrosyle a également été présentée [220] et des complexes

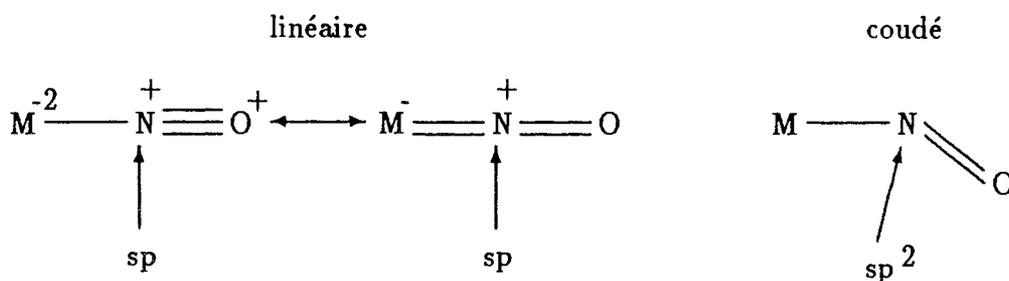


Figure 4.1: Géométrie des ligands nitrosyles en fonction de l'hybridation de l'azote

contenant à la fois un groupe nitrosyle linéaire et un coudé ont été découverts [221]. Cette propriété est tout à fait spécifique au ligand nitrosyle et pourrait expliquer pourquoi les propriétés catalytiques des composés nitrosyles sont souvent différentes de celles des espèces carbonyles correspondantes. En particulier, les complexes dinitrosyles de fer sont d'intéressants catalyseurs dans les polymérisations d'oléfines ou la cyclodimérisation des diènes {[222]-[226]}.

Dans cette partie de notre travail, nous avons envisagé l'étude de la structure en solution de quelques systèmes simples fer-nitrosyle dans le but de mieux comprendre les propriétés catalytiques de cette famille de composés. Des données EXAFS étaient déjà disponibles au laboratoire lorsque nous avons commencé ce travail qui a été fait en collaboration avec J. Goulon (actuellement à l'E.S.R.F.) et D. Ballivet-Tkatchenko (Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse). De plus, quelques tentatives d'analyse avaient déjà été effectuées [227, 228]. Le développement du logiciel MSXAS nous a incité à examiner ce problème à nouveau en utilisant le formalisme de diffusion multiple, ce qui en principe pourrait nous permettre de déterminer avec une meilleure précision la structure de l'unité métal-nitrosyle ainsi que l'angle de liaison $Fe - N - O$.

Afin de mieux comprendre les effets susceptibles de modifier la structure de ces molécules, nous avons décidé également de réaliser une série de calculs ab initio et DFT en regardant notamment l'influence des ligands ainsi que celle de l'environnement moléculaire, comme par exemple le solvant, sur leur géométrie et sur leur structure électronique.

Molécule	Paramètre	
$Fe(NO)_2(PPh_3)_2^a$	R_{Fe-N}	1.650
	R_{N-O}	1.190
	R_{Fe-P}	2.267
	α_{Fe-N-O}	178.2
	α_{N-Fe-N}	123.8
	α_{P-Fe-N}	105.3
	α_{P-Fe-P}	111.9
$Fe(NO)_2(PPh_3)Cl^b$	R_{Fe-N}	1.680
	R_{N-O}	1.150
	R_{Fe-P}	2.239
	R_{Fe-Cl}	2.215
	α_{Fe-N-O}	166.0
	α_{N-Fe-N}	115.6
	α_{P-Fe-N}	97.5
	$\alpha_{P-Fe-Cl}$	111.0
$Fe(NO)_2(CO)_2^c$	R_{Fe-N}	1.688
	R_{N-O}	1.171
	R_{Fe-C}	1.883
	R_{C-O}	1.14
	α_{Fe-N-O}	180.
	α_{N-Fe-N}	114.
	α_{Fe-C-O}	180.
	α_{C-Fe-C}	110.

^a Référence [229] (forme cristalline)

^b Référence [230] (forme cristalline)

^c Références [231, 232] (phase gazeuse)

Tableau 4.1: Géométries expérimentales de quelques composés dinitrosyles de fer
(en Å et en degrés)

4.1 Analyse des données EXAFS

Nous avons effectué les calculs de spectre EXAFS pour les composés $Fe(NO)_2(PPh_3)_2$, $Fe(NO)_2(PPh_3)Cl$ et $Fe(NO)_2(CO)_2$ pour lesquels des données expérimentales étaient disponibles au laboratoire et dont la structure en phase gazeuse (pour $Fe(NO)_2(CO)_2$) ou cristalline (pour $Fe(NO)_2(PPh_3)_2$ et $Fe(NO)_2(PPh_3)Cl$) sont connues. Les géométries correspondantes sont données dans le Tableau 4.1.

Les rayons de Muffin-tin employés dans ces calculs de diffusion multiple sont présentés dans le Tableau 4.2. Les termes MS calculés sont ceux susceptibles de contribuer le plus au coefficient d'absorption. Nous incluons donc les signaux:

- les 2 χ_2 $Fe - N$ et $Fe - O$ dégénérés chacun 2 fois

Atome	Rayon de Muffin-tin (u.a.)
Fe	2.26
N	1.25
O	1.25
P	2.40
Cl	2.26

Tableau 4.2: Rayons de Muffin-tin utilisés dans les calculs

Chemin	R (Å)		
	$Fe(NO)_2(PPh_3)_2$	$Fe(NO)_2(PPh_3)Cl$	$Fe(NO)_2(CO)_2$
$Fe - N$	1.650	1.680	1.688
$Fe - O$	2.840	2.810	2.859
$Fe - N - O$	2.840	2.820	2.859
$Fe - N - O - N$	2.840	2.830	2.859
$Fe - P$	2.267	2.239	-
$Fe - Cl$	-	2.215	-

Tableau 4.3: Valeurs de R pour les différents chemins de diffusion envisagés

- le χ_3 $Fe - N - O$ dégénéré 4 fois
- le χ_4 $Fe - N - O - N$ dégénéré 2 fois
- le χ_2 $Fe - P$ dégénéré 2 fois pour $Fe(NO)_2(PPh_3)_2$
- le χ_2 $Fe - Cl$

Nous négligeons ici les contributions des cycles benzéniques pour les ligands PPh_3 . La structure géométrique considérée initialement est celle donnée dans le Tableau 4.1. Pour faciliter la discussion, nous donnons les valeurs de R correspondant à ces chemins dans le Tableau 4.3.

Nous présentons sur les Figures 4.2 et 4.3 la comparaison de la FTA du spectre théorique et du spectre expérimental pour $Fe(NO)_2(PPh_3)_2$ et $Fe(NO)_2(PPh_3)Cl$, respectivement. Pour ces deux complexes, l'accord entre le calcul théorique et l'expérience est assez satisfaisant. On peut penser qu'une optimisation automatique des paramètres dans le calcul, notamment des coefficients de Debye-Waller, pourrait rendre meilleur l'accord entre théorie et expérience. On remarque les structures vers $R = 1.7\text{Å}$ et vers $R = 2.0 - 2.5\text{Å}$ correspondant aux signaux $Fe - N$ et $Fe - P$ respectivement. Vers $R = 2.5 - 3.0\text{Å}$, l'intensité du signal provient essentiellement des effets de diffusion multiple auxquels vient s'ajouter la diffusion simple $Fe - O$. A partir de $R = 3\text{Å}$, l'accord devient moins bon car nous n'avons pas inclus dans nos calculs les chemins de diffusion

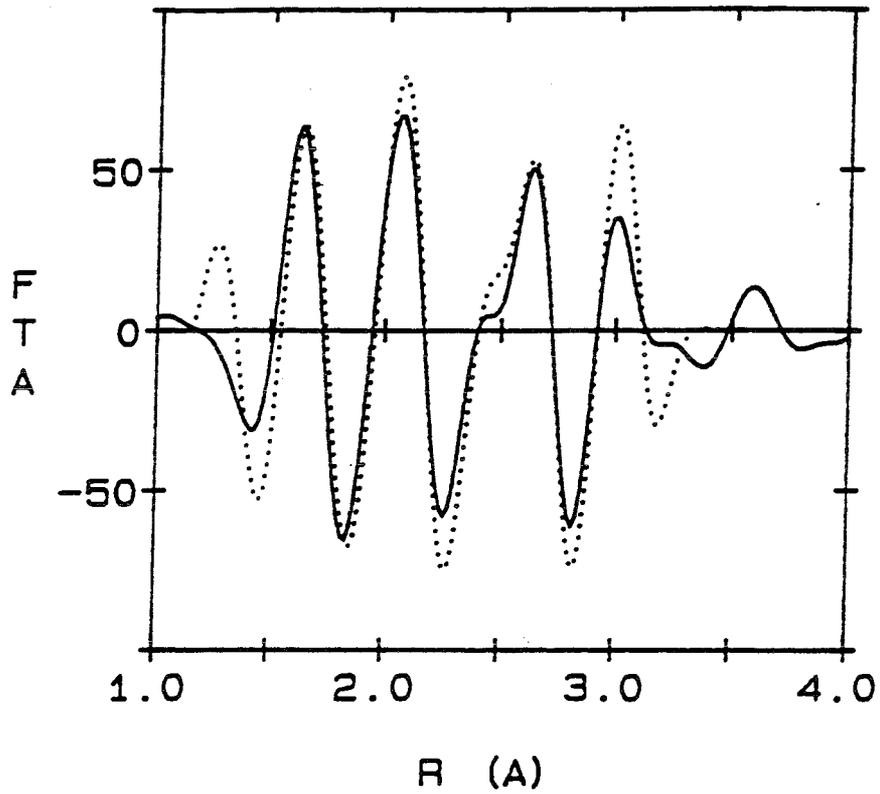


Figure 4.2: FTA des spectres théorique et expérimental de $Fe(NO)_2(PPh_3)_2$

Expérience: ligne continue, théorie: ligne pointillée.
 Debye-Waller: $DW_{FeN}=0.0016 \text{ \AA}^2$, $DW_{FeO}=0.0025 \text{ \AA}^2$, $DW_{FeP}=0.0035 \text{ \AA}^2$,
 $DW_{FeNO}=0.0036 \text{ \AA}^2$, $DW_{FeNON}=0.0042 \text{ \AA}^2$

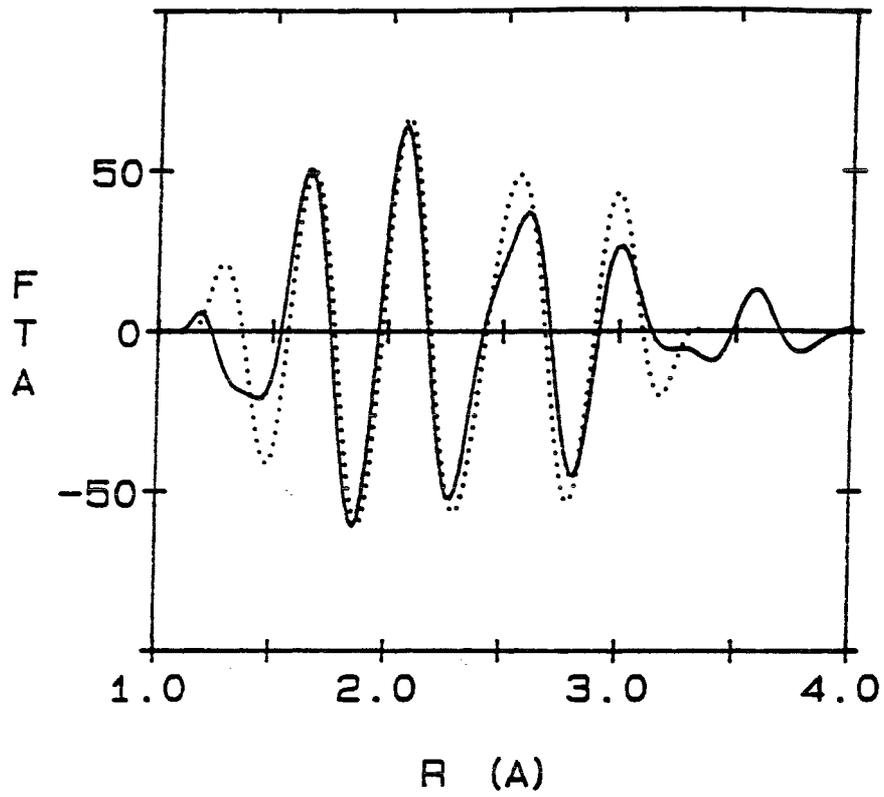


Figure 4.3: FTA des spectres théorique et expérimental de $Fe(NO)_2(PPh_3)Cl$

Expérience: ligne continue, théorie: ligne pointillée.

Debye-Waller: $DW_{FeN}=0.0016 \text{ \AA}^2$, $DW_{FeO}=0.0025 \text{ \AA}^2$, $DW_{FeP}=0.0035 \text{ \AA}^2$,
 $DW_{FeCl}=0.0030 \text{ \AA}^2$, $DW_{FeNO}=0.0036 \text{ \AA}^2$, $DW_{FeNON}=0.0042 \text{ \AA}^2$

(simple ou multiple) au delà de cette valeur de la distance. Cela peut être dû en partie aux chemins de diffusion faisant intervenir les carbones benzéniques les plus proches (la diffusion simple essentiellement).

En ce qui concerne le complexe $Fe(CO)_2(NO)_2$, il a été montré que des différences notables existent entre la structure en solution et celle en phase gazeuse [228]. En outre, l'analyse du spectre EXAFS de ce complexe en solution pose plusieurs problèmes. On a remarqué en effet une absence inattendue de signaux correspondant aux carbonyles [228] et cela quelque soit le solvant (THF, acétonitrile ou éther de pétrole). Pour expliquer ce fait, on a proposé un échange rapide des carbonyles avec des molécules de solvant [228]. Sur la base de quelques calculs préliminaires de diffusion multiple, on avait proposé également une structure coudée pour $Fe-N-O$ dans ces solvants alors qu'elle est linéaire en phase gazeuse.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons repris des calculs de diffusion multiple pour l'unité $Fe(NO)_2$. On a cherché, en particulier, si des contributions MS négligées dans les calculs préliminaires de la référence [228] pouvaient jouer un rôle. Nous avons effectué des calculs en diffusion multiple pour $Fe(NO)_2$ avec l'angle de liaison $FeNO$ égal à 180° ou à 166° , cette dernière valeur étant proposé par d'autres études sur un complexe cationique dinitrosyle de fer [227]).

Parmi les quatre contributions principales, les plus sensibles à la variation de l'angle $Fe-N-O$ sont celles provenant du χ_2 $Fe-O$ et du χ_3 $Fe-N-O$. Le terme χ_2 $Fe-N$ est évidemment indépendant de cet angle. Le terme χ_4 est peu sensible car la distance du chemin d'ordre 4 ne change pas avec l'angle. Sur la Figure 4.4, nous présentons les transformées de Fourier de ces quatre contributions pour un angle $Fe-N-O$ linéaire. On peut voir que les transformées de Fourier correspondant aux chemins $Fe-O$, $Fe-N-O$ et $Fe-N-O-N$ ont leur maximum dans la même zone car la valeur de la longueur du chemin est similaire dans les système à 166° et identique dans le système linéaire. La proximité de ces trois signaux rend difficile l'extraction du signal $Fe-N-O$ et celui de $Fe-O$ du spectre expérimental, ce qui permettrait d'arriver, en se servant du signal $Fe-N$, à la valeur de l'angle de liaison. Cependant, une modification de l'angle $Fe-N-O$ fera apparaître les signaux χ_2 $Fe-O$ et χ_3 $Fe-N-O$ à de plus faibles valeurs de R et donc, la somme des signaux $\chi_2 + \chi_3 + \chi_4$ doit être sensiblement différente en fonction de la valeur de cet angle.

Sur la Figure 4.5, nous comparons la FTA des spectres théoriques pour un angle de 180° et de 166° avec la FTA du spectre expérimental. On voit bien que, dans les deux cas, les différences sont importantes à partir de $R = 2.8\text{\AA}$.

Sur la Figure 4.6, nous donnons la comparaison du spectre théorique pour un angle de 166° avec le spectre expérimental en k . On peut observer que la valeur absolue de l'intensité prédite par nos calculs n'est pas toujours très bonne, notamment pour le pic situé vers 7.5\AA^{-1} où elle est trop élevée. C'est probablement ce fait qui est à l'origine des différences observées au niveau des FTA.

Pour tenter d'expliquer la différence d'intensité théorique et expérimentale, nous avons

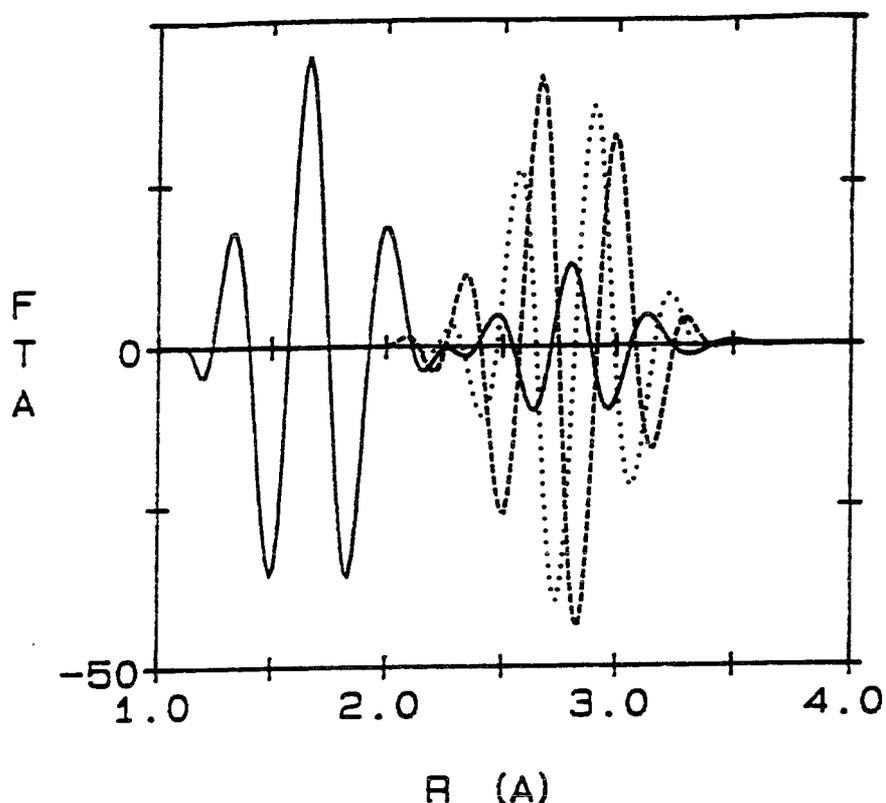


Figure 4.4: FTA des principales contributions pour $Fe(NO)_2$ (angle $FeNO$ linéaire)

χ_2 : ligne continue, χ_3 : ligne pointillée, χ_4 : ligne en tireté.

complété notre étude par une série de calculs:

- Nous avons d'abord fait varier les paramètres standards intervenant dans la transformée de Fourier (Debye-Waller et E_0) dans la limite de valeurs raisonnables. Ces changements ne modifient pas les FTA de manière significative. Nous avons également regardé les conséquences des variations des rayons de Muffin-tin ainsi que le changement du potentiel d'échange-corrélation. La différence observée sur le spectre en k subsiste toujours.

- Nous avons ensuite pensé à inclure les autres chemins que nous avons négligés jusqu'ici. Nous avons donc effectué des calculs avec tous les chemins jusqu'à l'ordre 6 et pris en compte quelques chemins faisant intervenir les deux unités nitrosyles ($Fe-N_1-N_2$, $Fe-N_1-Fe-N_2$ ou $Fe-N_1-O_1-N_2-Fe$ par exemple). Nous avons constaté que seuls les chemins $Fe-N$, $Fe-O$, $Fe-N-O$ et $Fe-N-O-N$ donnent des contributions importantes, tous les autres pouvant être pratiquement négligés.

- Nous avons enfin examiné l'influence des paramètres géométriques, c'est à dire les longueurs de liaison et les angles. Nous avons ainsi modifié les longueurs de liaison $Fe-N$ et $N-O$ et l'angle $Fe-N-O$. Des variations relativement importantes de ces distances interatomiques ont été considérées mais, il s'est avéré impossible de reproduire cette partie du spectre sans modifier considérablement le reste. En outre, nous avons regardé de près l'influence de l'angle $Fe-N-O$. Il est à remarquer que la FTA pour plusieurs valeurs de l'angle entre 150° et 180° produisent une phase similaire dans la région du χ_4 et que, par

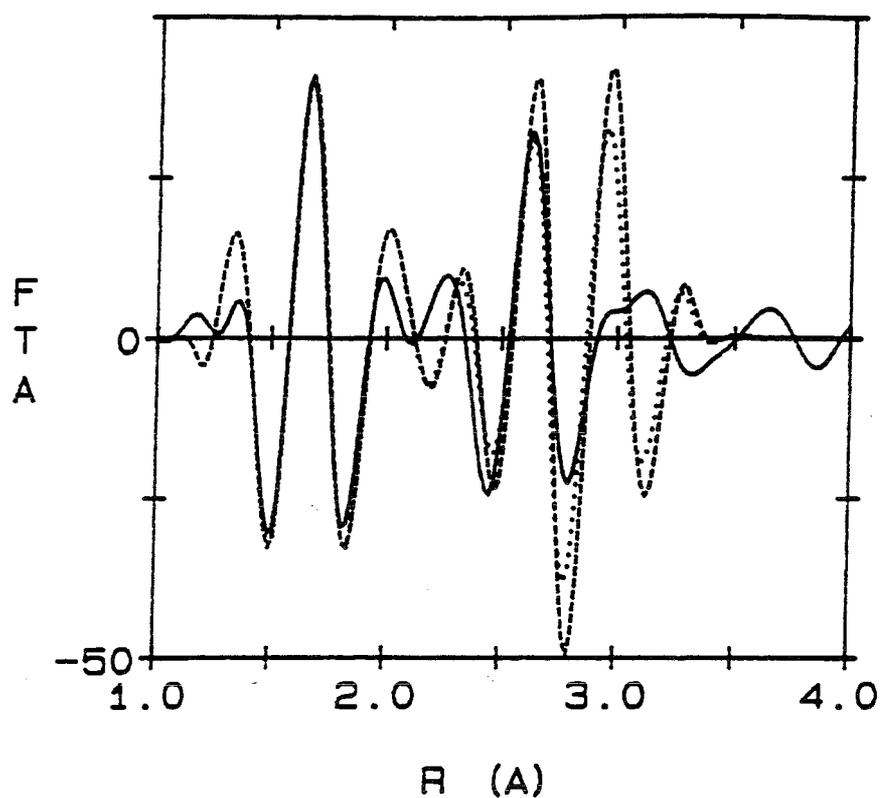


Figure 4.5: FTA théoriques ($\alpha_{FeNO}=180^\circ$ ou 166°) et expérimentale de $Fe(NO)_2(CO)_2$

Expérience: ligne continue, théorie 180° : ligne en tireté,
théorie 166° : ligne pointillée.

Debye-Waller: $DW_{FeN}=0.0025 \text{ \AA}^2$, $DW_{FeO}=0.0035 \text{ \AA}^2$,
 $DW_{FeNO}=0.0040 \text{ \AA}^2$, $DW_{FeNON}=0.0035 \text{ \AA}^2$

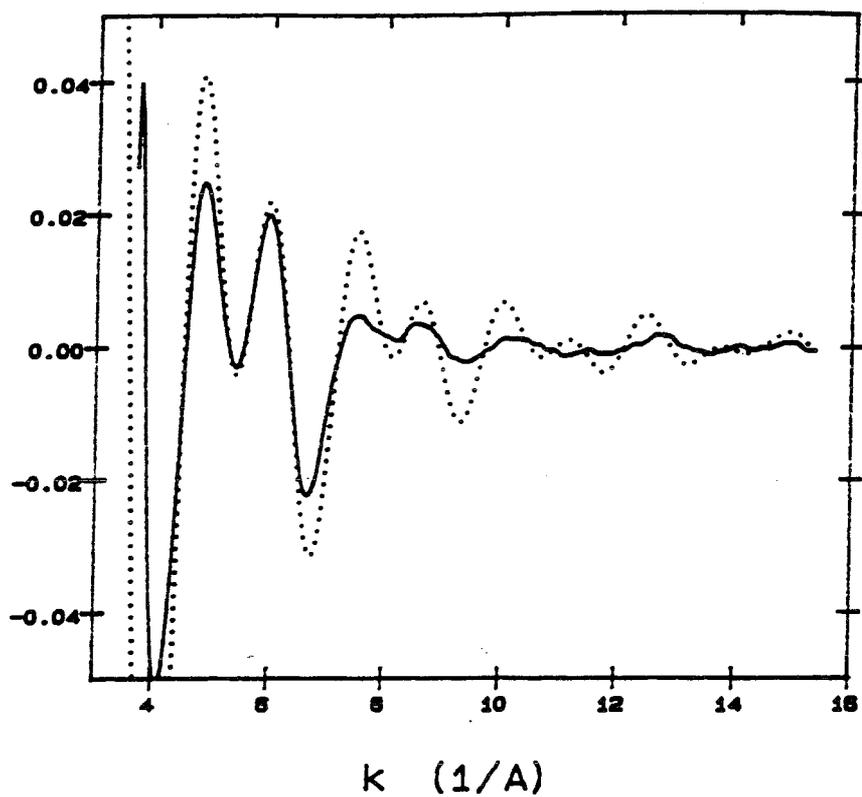


Figure 4.6: Spectre EXAFS théorique ($\alpha_{FeNO}=166^\circ$) et expérimental de $Fe(NO)_2(CO)_2$

Expérience: ligne continue, théorie: ligne pointillée.
 $R_{NO}=1.17 \text{ \AA}$, potentiel HL.

conséquent, on ne peut pas non plus invoquer un équilibre entre plusieurs conformations de $FeNO$ pour expliquer la différence entre théorie et expérience. En effet, celle-ci ne serait pas réduite sensiblement en faisant une moyenne conformationnelle.

Compte tenu des remarques faites, on peut penser que la différence entre théorie et expérience est due ici: 1) soit à des effets qui sont négligés dans notre modèle théorique, 2) soit à des perturbations d'origine physico-chimique (tels que les échanges rapides avec le solvant cités plus haut) non considérés dans nos calculs. Parmi les approximations faites dans le calcul, l'omission des termes multiélectroniques et l'hypothèse de vibrations harmoniques dans l'estimation des facteurs de désordre nous semblent être les plus aptes à être mises en cause dans le cas présent. Une étude ultérieure de ce problème devrait donc s'attaquer en priorité à ces deux aspects. Signalons enfin qu'un problème similaire a été souligné dans l'analyse du spectre du système $Fe(CO)_5$ [233] et on peut donc s'interroger sur l'influence que la dynamique des équilibres conformationnels en solution des composés carbonyles de fer a sur leur spectre EXAFS. Si nos calculs ne permettent pas de résoudre ces problèmes à l'heure actuelle, nous pensons qu'ils contribuent à mettre en évidence les aspects qui devront être approfondis dans des recherches futures.

4.2 Calcul théorique de la structure de quelques complexes

Comme nous l'avons déjà dit au début de ce chapitre, nous avons entrepris des calculs théoriques en fonctionnelle de la densité afin d'approfondir l'étude de la structure de complexes dinitrosyles et d'examiner en particulier l'influence d'une série de ligands L dans un complexe de type $Fe(NO)_2L_2$ sur le groupement nitrosyle. La méthodologie choisie, dont les détails techniques sont donnés ci-dessous, est poussée au niveau de calcul le plus élevé dont on dispose aujourd'hui dans les programmes en DFT. Les résultats sont comparés, chaque fois que cela est possible, avec les données expérimentales correspondantes et l'accord est en général tout à fait satisfaisant. Des calculs *ab initio* ont également été entrepris dans notre travail. Nous les présenterons plus loin.

4.2.1 Bases et Potentiels utilisés. Détails techniques des calculs

Ces calculs ont été effectués avec le logiciel deMon [86] qui utilise une combinaison linéaire d'orbitales gaussiennes (LCGTO) (voir section 1.4.2). Nous avons utilisé les bases d'orbitales (621/41/1) pour le carbone, l'oxygène et l'azote, (6321/521/1) pour le chlore et le phosphore, (63321/531/41) pour les atomes métalliques et (41/1) pour l'hydrogène. Les bases auxiliaires, pour le fit de la densité de charge et du potentiel d'échange corrélation, sont C(4,3;4,3), O(4,3;4,3), N(4,3;4,3), Cl(5,4;5,4), P(5,4;5,4), M(5,5;5,5) et H(4;4). La densité de charge est fittée analytiquement alors que le potentiel d'échange-corrélation est fitté numériquement sur une grille. Pour l'optimisation des fragments, la grille [234] comprend 32 couches radiales et 26 points angulaires aléatoires par couche, ce qui correspond à un total de 832 points par atome. A la fin de chaque SCF, les contributions de l'échange-corrélation à l'énergie et les gradients d'énergie sont calculés sur une grille affinée contenant 2968 points par atome (chacune des 32 couches radiales possède 50, 110 ou 194 points angulaires). Cela correspond à la grille "FINE" définie dans le programme deMon. Pour les autres systèmes, la grille [234] comprend 32 couches radiales et 12 points angulaires aléatoires par couche, soit 384 points par atome. Après chaque SCF, la grille affinée contient 1564 points par atome (chacune des 32 couches radiales comprend 26, 50 ou 110 points angulaires), définie comme la grille "MEDIUM" du programme.

Dans les calculs avec l'approximation locale, c'est la paramétrisation de Vosko, Wilk et Nusair [20] pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électron homogène qui est utilisée. Ces calculs seront appelés VWN. Les corrections non locales de type correction de gradient (voir section 1.3.3) sont incluses dans le cycle SCF grâce à deux ensembles de fonctionnelles d'échange-corrélation non locales. Dans les calculs nommés PP, on emploie la fonctionnelle de Perdew et Wang [87] pour l'échange et celle de Perdew [83] pour la corrélation. Dans les calculs appelés BP, on utilise la fonctionnelle de Becke [88] pour l'échange et celle de Perdew [83] pour la corrélation.

Molécule	Multiplicité	Paramètre	VWN	PP	BP
<i>NO</i>	2	R_{N-O}	1.167	1.181	1.178
		q_N	-0.01	+0.02	+0.02
		q_O	+0.01	-0.02	-0.02
		B_{N-O}	2.24	2.21	2.20
<i>FeNO</i>	2	R_{Fe-N}	1.567	1.599	1.597
		R_{N-O}	1.186	1.200	1.199
		α_{Fe-N-O}	179.8	178.5	179.9
		q_{Fe}	+0.18	+0.19	+0.23
		q_N	-0.07	-0.06	-0.09
		q_O	-0.11	-0.13	-0.14
		B_{Fe-N}	1.70	1.63	1.61
		B_{N-O}	1.70	1.66	1.66

Tableau 4.4: Géométries optimisées, charges et indices de Mayer pour *NO* et *FeNO*
Les géométries sont données en Å et en degrés.

Le critère de convergence SCF correspond à une variation de l'énergie inférieure à 10^{-5} u.a. entre le maximum et le minimum des cinq dernières itérations. Les géométries sont optimisées jusqu'à ce que la norme du gradient devienne inférieure à 0.0008 u.a. en utilisant l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [235]. De plus, la correction de Versluis [236] est également utilisée.

4.2.2 Les fragments *FeNO*, *FeNO*⁺ et *FeNO*⁻

Ces molécules ont été choisies comme systèmes de référence. Dans le Tableau 4.4, nous donnons les géométries optimisées pour *NO* et *FeNO*. Toutes les distances sont données en angströms et tous les angles en degrés. Dans les deux cas, l'énergie la plus basse correspond à une multiplicité égale à deux.

La structure de *FeNO* est linéaire. L'atome de fer est chargé positivement et la charge négative correspondante sur le groupe nitrosyle est majoritairement localisée sur l'atome d'oxygène. On peut remarquer que les distances interatomiques obtenues sont un peu plus grandes lorsque la correction non locale du potentiel est prise en compte. Les différences entre les potentiels BP et PP sont relativement faibles. Les indices de liaison pour *Fe-N* et pour *N-O* sont du même ordre et inférieures à 2, ce qui correspond à une structure linéaire de type $Fe = N = O$ avec un nitrosyle donneur de 3 électrons.

Les plus hautes spinorbitales de *FeNO* résultent principalement de l'interaction des orbitales atomiques 3d et 4s du fer avec les orbitales π et π^* de *NO*. Quelques spinorbitales inoccupées font également intervenir les orbitales 4p du fer.

Afin de voir l'effet de l'angle sur les orbitales moléculaires, nous avons examiné les

Molécule	Multiplicité	Paramètre	VWN	PP	BP
NO^-	3	R_{NO}	1.283	1.307	1.303
		q_N	-0.54	-0.52	-0.51
		q_O	-0.46	-0.48	-0.49
		B_{N-O}	1.74	1.72	1.71
$FeNO^-$	3	R_{Fe-N}	1.619	1.653	1.666
		R_{N-O}	1.220	1.238	1.235
		α_{Fe-N-O}	156.0	151.5	153.8
		q_{Fe}	-0.54	-0.52	-0.49
		q_N	-0.21	-0.20	-0.22
		q_O	-0.26	-0.28	-0.28
		B_{Fe-N}	1.78	1.70	1.63
		B_{N-O}	1.54	1.50	1.53

Tableau 4.5: Géométries optimisées, charges et indices de Mayer pour NO^- et $FeNO^-$.
Les géométries sont données en Å et en degrés.

spinorbitales moléculaires pour le fragment $FeNO$ linéaire (géométrie optimisée) et coudé (150° avec les mêmes distances $Fe-N$ et $N-O$). On peut voir immédiatement que les principaux changements concernent les spinorbitales inoccupées. Celles qui sont stabilisées correspondent à des orbitales de type $4s-4p$ sur le fer. Les deux spinorbitales qui sont déstabilisées correspondent à des antiliantes métal-ligand dans le plan de la molécule.

Dans le Tableau 4.5, nous présentons les géométries optimisées concernant NO^- et $FeNO^-$ et dans le Tableau 4.6 les géométries pour NO^+ et $FeNO^+$. Pour $FeNO^-$ et NO^- , la multiplicité 3 correspond à l'énergie la plus basse. Pour $FeNO^+$ dont la convergence SCF fut très difficile à obtenir (c'est d'ailleurs le seul cas, dans ce travail, où nous avons eu besoin d'utiliser un shift des niveaux de 5 eV), la structure est linéaire comme pour $FeNO$.

Si l'on compare les fragments $FeNO^-$ et $FeNO^+$, on voit qu'il y a d'importantes modifications géométriques et électroniques. La structure de $FeNO^-$ est coudée alors que celle de $FeNO^+$ est linéaire. Les distances $Fe-N$ sont à peu près équivalentes pour ces deux systèmes, mais l'indice de liaison correspondant est nettement plus grand pour $FeNO^-$. La liaison $N-O$ est plus courte et plus forte dans le cas de $FeNO^+$. Signalons également que la charge négative de $FeNO^-$ se trouve en bonne partie sur le métal.

On peut maintenant comparer les résultats obtenus pour les deux ions avec ceux obtenus pour l'espèce neutre $FeNO$. On peut ainsi discuter quel est l'effet d'ajouter ou de soustraire un électron au système $FeNO$. Si l'on suppose que l'électron célibataire de $FeNO$ se trouve dans une orbitale de type α , l'électron qui sera ajouté pour obtenir l'ion $FeNO^-$ sera placé dans une orbitale α de manière à avoir le triplet. L'électron qui sera soustrait pour obtenir l'ion $FeNO^+$ sera enlevé d'une orbitale β pour avoir également le triplet. On doit donc s'intéresser à la LUMO α et à la HOMO β de $FeNO$ car ces deux orbitales sont celles utilisées dans la formation de l'ion. Nos calculs montrent que la

Molécule	Multiplicité	Paramètre	VWN	PP	BP
NO^+	1	R_{NO}	1.084	1.092	1.090
		q_N	+0.55	+0.57	+0.57
		q_O	+0.45	+0.43	+0.43
		B_{N-O}	2.73	2.71	2.70
$FeNO^+$	3	R_{Fe-N}	1.631	1.653	1.666
		R_{N-O}	1.154	1.163	1.164
		α_{Fe-N-O}	179.9	179.7	179.9
		q_{Fe}	+0.96	+0.93	+0.97
		q_N	-0.06	-0.01	-0.05
		q_O	+0.09	+0.08	+0.08
		B_{Fe-N}	1.38	1.32	1.27
		B_{N-O}	1.94	1.91	1.91

Tableau 4.6: Géométries optimisées, charges et indices de Mayer pour NO^+ et $FeNO^+$. Les géométries sont données en Å et en degrés.

LUMO α est une orbitale de type d_z^2 (plus $4s$ et $4p_z$) avec un certain caractère antiliant. La HOMO β est doublement dégénérée ($d_{x^2-y^2}$ et d_{xy}) et contient un seul électron dans $FeNO$. Cette dernière orbitale est essentiellement centrée sur le métal et il n'est donc pas surprenant que la charge + dans l'ion $FeNO^+$ soit principalement sur le métal. L'électron supplémentaire dans $FeNO^-$ se place sur une orbitale un peu antiliante et cela explique en partie l'augmentation de la distance $Fe-N$ par rapport à celle dans $FeNO$.

Ces résultats montrent que la géométrie de l'unité métal-nitrosyle est très sensible à la charge supportée mais que l'interprétation habituelle, qui consiste à considérer le nitrosyle comme un ligand donneur de 1 ou 3 électrons et formant des liaisons avec le métal coudées ou linéaires respectivement, n'est pas tout à fait satisfaisante et ne permet pas d'expliquer tous les résultats.

4.2.3 Effet de ligand sur la structure moléculaire de $Fe(NO)_2L_2$

Nous présentons d'abord, dans le Tableau 4.7, les géométries optimisées pour quelques composés isoélectroniques de $Fe(CO)_2(NO)_2$ pour lesquels sont disponibles des données expérimentales [232, 237]. En général, l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant. Cependant, quelques remarques peuvent être faites. Les distances calculées metal-C et metal-N sont toujours trop courtes. C'est le résultat habituel pour des calculs avec un potentiel local [236, 238, 239, 240]. Les valeurs obtenues en utilisant un potentiel non local sont plus proches de l'expérience mais, pour les liaisons metal-C, les différences avec les données expérimentales sont encore significatives. Par exemple, la longueur de liaison MnC est trop courte de 0.095 Å par rapport à la valeur expérimentale. Cela est surprenant si l'on considère que des calculs NL DFT pour d'autres composés carbonyles prédisent les distances metal-C avec une erreur de 0.015 Å [241, 242].

Molécule	Symétrie	Paramètre	VWN	PP	BP	exp ^a
$Cr(NO)_4$	T_d	R_{Cr-N}	1.718	1.736	1.743	1.763
		R_{N-O}	1.174	1.187	1.185	1.171
$MnCO(NO)_3$	C_{3v}	R_{Mn-N}	1.680	1.699	1.705	1.717
		R_{N-O}	1.172	1.186	1.183	1.167
		R_{Mn-C}	1.812	1.858	1.852	1.947
		R_{C-O}	1.158	1.163	1.164	1.145
		α_{N-Mn-N}	114.6	112.6	114.6	112.5
		α_{C-Mn-N}	103.2	106.2	103.7	106.2
$Fe(CO)_2(NO)_2$	C_{2v}	R_{Fe-N}	1.649	1.670	1.673	1.688
		R_{N-O}	1.170	1.183	1.181	1.171
		R_{Fe-C}	1.777	1.811	1.815	1.883
		R_{C-O}	1.159	1.165	1.165	1.140
		α_{Fe-N-O}	179.7	175.8	179.7	180.0
		α_{N-Fe-N}	122.9	117.6	122.7	114.2
		α_{C-Fe-N}	107.8	108.4	108.1	108.4
		α_{C-Fe-C}	99.0	103.6	99.1	110.2
$CoNO(CO)_3$	C_{3v}	R_{Co-N}	1.641	1.656	1.665	1.671
		R_{N-O}	1.166	1.179	1.178	1.180
		R_{Co-C}	1.771	1.812	1.810	1.843
		R_{C-O}	1.157	1.163	1.163	1.136
		α_{Co-N-O}	179.8	179.7	179.8	180.0
		α_{C-Co-N}	114.4	116.4	114.7	107.7
		α_{C-Co-C}	103.8	102.6	103.9	111.2

^a résultats expérimentaux des ref. [232, 237].

Tableau 4.7: Géométries optimisées des composés isoélectroniques de $Fe(NO)_2(CO)_2$
(en Å et en degrés)

molécule	R_{FeC}		R_{CO}		
	ax.	eq.	ax.	eq.	
$Fe(CO)_5$	STO-3G ^a	2.016	1.643	1.147	1.171
	3-21G ^b	2.008	1.844	1.124	1.139
	DMol(VBH) ^c	1.774	1.772	1.152	1.159
	DGauss(VWN) ^c	1.769	1.767	1.157	1.160
	DGauss(BP) ^c	1.810	1.811	-	-
	deMon(VWN)	1.770	1.784	1.158	1.159
	deMon(PP)	1.799	1.814	1.164	1.166
	deMon(BP)	1.805	1.817	1.164	1.166
	expt ^d	1.807	1.827	1.152	1.152

^a Référence [244]. ^b Référence [245]. ^c Référence [95], VBH est le potentiel local de Von Barth et Hedin [16]. ^d Résultats expérimentaux de la ref. [243].

Tableau 4.8: Géométrie optimisée pour le composé $Fe(CO)_5$
Les distances sont données en Å.

Dans le but de trouver l'origine de cette différence, nous avons optimisé la géométrie du complexe bipyramidal $Fe(CO)_5$ qui a déjà été étudié au niveau NL DFT. En utilisant les mêmes bases, nos résultats, présentés dans le Tableau 4.8, prédisent 1.805 Å et 1.817 Å (résultats BP) pour les longueurs de liaison FeC axiale et équatoriale, respectivement. Ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales (1.807 Å et 1.827 Å) [243] et avec les résultats de précédents travaux [241, 242, 95].

Il est intéressant de remarquer que l'erreur pour les longueurs de liaison $M-C$ diminue significativement lorsque le nombre de carbonyles dans la molécule augmente. Ces erreurs relativement grandes sont probablement dues à la difficulté de décrire correctement la concurrence entre les ligands CO et NO dans les liaisons avec le métal. D'autres potentiels doivent être testés mais il apparaît que, pour des molécules contenant à la fois des nitrosyles et des carbonyles, on peut s'attendre à ce que les erreurs dans les longueurs de liaison metal-ligand soient plus importante que dans des composés ayant un seul type de ces ligands. Nous pouvons noter également que les longueurs de liaison CO et NO sont plus longue que les données expérimentales correspondantes. Cela n'est pas surprenant puisque, comme nous venons de le voir, l'interaction metal-ligand est surestimée. Pour ces deux liaisons, les calculs utilisant l'approximation locale sont tout à fait satisfaisant. Les corrections non locales ont moins d'importance dans ce cas que pour les liaisons metal-ligand.

Dans le Tableau 4.9, nous donnons les géométries optimisées pour $Fe(NO)_2$ sans ligand et pour les composés $Fe(NO)_2L_2$ avec $L = CO, Cl, HCN, NH_3$ et PH_3 . Toutes ces structures moléculaires ont été optimisées avec le groupe de symétrie C_{2v} (voir Figure 4.7, L étant à la place des CO). Nous avons d'abord considéré le groupe $Fe(NO)_2$ sans ligand L afin d'avoir une géométrie de référence. Dans ce cas, nous obtenons une structure coudée (proche de 158°) dans le sens représenté sur la Figure 4.7 avec des charges négatives sur les atomes d'azote et d'oxygène (-0.1) et une charge positive sur l'atome de

<i>L</i>	Paramètre	VWN	PP	BP
	R_{Fe-N}	1.605	1.639	1.631
	R_{N-O}	1.182	1.195	1.194
	α_{Fe-N-O}	159.0	158.3	158.4
	α_{N-Fe-N}	111.5	114.4	111.9
<i>CO</i>	R_{Fe-N}	1.649	1.670	1.673
	R_{N-O}	1.170	1.183	1.181
	α_{Fe-N-O}	179.7	175.8	179.7
	R_{Fe-C}	1.777	1.811	1.815
	R_{C-O}	1.159	1.165	1.165
	α_{Fe-C-O}	178.3	174.3	178.4
	α_{N-Fe-N}	122.9	117.6	122.7
	α_{C-Fe-C}	99.0	103.6	99.1
<i>Cl</i>	R_{Fe-N}	1.630	1.657	1.656
	R_{N-O}	1.165	1.176	1.175
	α_{Fe-N-O}	160.3	158.5	159.9
	R_{Fe-Cl}	2.139	2.211	2.186
	α_{N-Fe-N}	114.8	114.4	114.9
	$\alpha_{Cl-Fe-Cl}$	136.9	143.4	136.8
<i>HCN</i>	R_{Fe-NO}	1.638	1.655	1.658
	R_{N-O}	1.181	1.197	1.194
	α_{Fe-N-O}	174.0	166.2	170.3
	R_{Fe-NC}	1.841	1.968	1.905
	R_{N-C}	1.170	1.177	1.174
	R_{C-H}	1.080	1.076	1.076
	α_{Fe-N-C}	177.0	167.3	174.9
	α_{N-C-H}	176.3	173.0	175.8
	$\alpha_{ON-Fe-NO}$	118.1	110.4	114.1
	$\alpha_{CN-Fe-NC}$	97.5	101.0	96.2

Tableau 4.9: Géométries optimisées des composés $Fe(NO)_2L_2$ en C_{2v}
(en Å et en degrés)

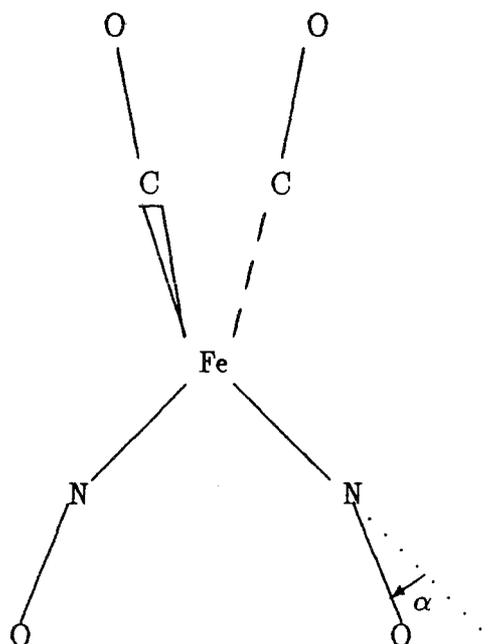
<i>L</i>	Paramètre	VWN	PP	BP
<i>NH</i> ₃ ^a	<i>R</i> _{Fe-N} <i>O</i>	1.622	1.649	1.646
	<i>R</i> _{N-O}	1.196	1.210	1.208
	α _{Fe-N-O}	170.3	173.5	169.8
	<i>R</i> _{Fe-NH}	2.057	2.152	2.147
	<i>R</i> _{N-H₁}	1.028	1.027	1.025
	<i>R</i> _{N-H₂}	1.029	1.030	1.027
	α _{Fe-N-H₁}	102.9	105.6	104.0
	α _{Fe-N-H₂}	115.3	115.0	115.7
	α _{ON-Fe-NO}	117.2	123.4	117.5
	α _{HN-Fe-NH}	90.6	85.6	88.0
<i>PH</i> ₃ ^a	<i>R</i> _{Fe-N}	1.635	1.658	1.659
	<i>R</i> _{N-O}	1.185	1.200	1.197
	α _{Fe-N-O}	177.3	174.9	177.7
	<i>R</i> _{Fe-P}	2.155	2.252	2.208
	<i>R</i> _{P-H₁}	1.434	1.433	1.431
	<i>R</i> _{P-H₂}	1.435	1.432	1.432
	α _{Fe-P-H₁}	119.3	114.9	119.7
	α _{Fe-P-H₂}	120.7	122.3	120.4
	α _{N-Fe-N}	123.9	121.5	124.4
	α _{P-Fe-P}	99.8	108.4	99.9

^a *H*₁ et *H*₂ représentent les atomes d'hydrogène dans le plan et hors du plan, respectivement.

Tableau 4.9: Géométries optimisées des composés *Fe(NO)*₂*L*₂ en *C*_{2v} (suite)
(en Å et en degrés)

fer (+0.4).

Pour les autres composés, nous pouvons voir que la distance *Fe* – *N* varie entre 1.62Å et 1.67Å et la distance *N* – *O* entre 1.16Å et 1.21Å. Les paramètres les plus sensibles sont l'angle de liaison *Fe* – *N* – *O* qui change de 158° à 180° et l'angle *ON* – *Fe* – *NO* qui est compris entre 110° et 124°. Dans tous ces composés, les nitrosyles se trouvent dans le plan *yOz*, les ligands *L* étant dans le plan perpendiculaire *xOz*. On peut en fait distinguer trois types de géométries: a) celles avec un nitrosyle linéaire ou presque linéaire (*L* = *CO* ou *PH*₃), b) celles avec un nitrosyle assez coudé (*L* = *Cl* ou rien) et enfin celles où le nitrosyle est un peu coudé avec une valeur α de l'ordre de 170° (*L* = *HCN*, *NH*₃). Notons que ces géométries sont en bon accord avec les données expérimentales. En effet, les géométries des composés avec *L* = *NH*₃ ou *PH*₃ sont proches de celle de *Fe(NO)*₂(*PPh*₃)₂ et la géométrie pour *L* = *Cl* où les nitrosyles sont coudés est en accord avec la valeur expérimentale pour un système comportant un atome de chlore et un groupe *PPh*₃. On peut essayer de corréler ces géométries avec la distribution électronique dans ces systèmes et, en particulier, avec les charges atomiques sur le nitrosyle afin de voir si l'interprétation présentée plus haut pour la structure de la liaison métal-nitrosyle est vérifiée.

Figure 4.7: Représentation du complexe $Fe(NO)_2(CO)_2$

L	3d	4s	4p	2sN	2pN	2sO	2pO
rien	6.67	0.63	0.27	1.70	3.30	1.83	4.24
CO	6.40	0.48	1.23	1.68	3.25	1.84	4.20
Cl	6.42	0.57	0.88	1.65	3.16	1.84	4.15
H ₃ CN	6.29	0.47	0.89	1.69	3.28	1.83	4.27
NH ₃	6.43	0.54	0.71	1.69	3.34	1.82	4.33
PH ₃	6.63	0.51	0.99	1.67	3.28	1.83	4.28

Tableau 4.10: Populations d'orbitales atomiques pour $Fe(NO)_2L_2$ (résultats BP)

Nous présentons sur la Figure 4.8 le diagramme de corrélation pour les cinq orbitales moléculaires occupées les plus hautes et les quatre plus basses inoccupées en fonction du ligand L . Les OM concernant le ligand Cl ne sont pas dessinées car, pour ce complexe, les plus hautes OM occupées ne comprennent pas les orbitales du groupe nitrosyle mais font intervenir les OA du ligand Cl . On peut noter ici que la HOMO, dans le cas d'un nitrosyle linéaire, est une OM formée par l'orbitale atomique $3d_{xz}$ et les OM π_{NO}^* . Dès que le nitrosyle se coude, la HOMO devient une OM formée par les OA $3d_{x^2-y^2}$ et $4p_x$. Dans le cas du ligand Cl , les orbitales atomiques $3p$ sont à peu près au même niveau que les orbitales $3d$ du fer. Ces dernières interagissent donc avec les $3p$ du chlore pour former des OM plus basses que celles produites par l'interaction avec les orbitales π^* des nitrosyles. Ceux-ci sont néanmoins couvés.

Les populations d'orbitales et les charges atomiques nettes, obtenues par une analyse de Mulliken, sont données dans le Tableau 4.10 et le Tableau 4.11 respectivement. Si nous regardons les charges dans le Tableau 4.11, nous voyons que l'atome d'oxygène du groupe nitrosyle est toujours négatif, alors que l'atome d'azote peut être soit négatif, soit positif

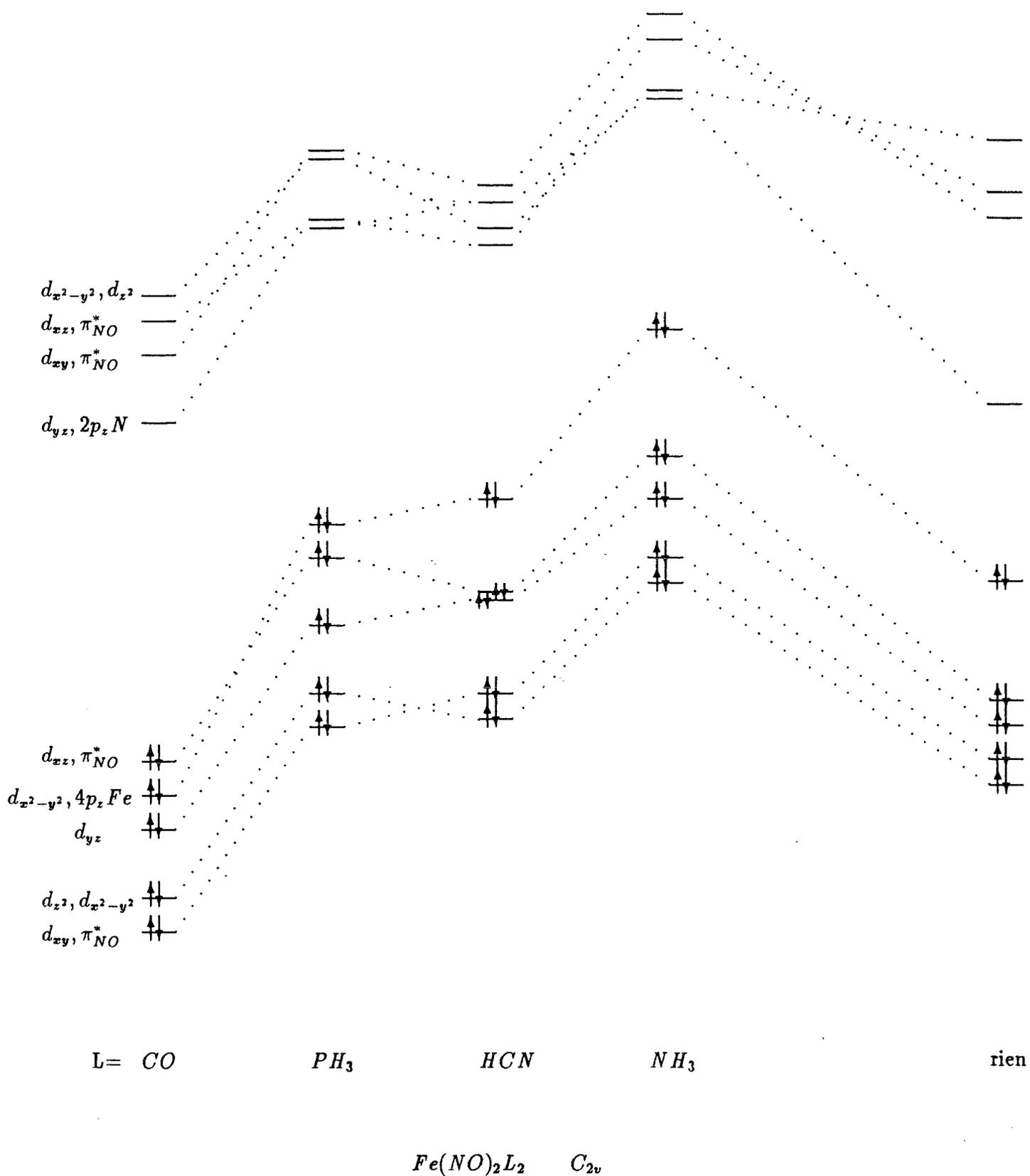


Figure 4.8: Orbitales moléculaires pour $Fe(NO)_2L_2$ (résultats BP)

<i>L</i>	Paramètre	VWN	PP	BP
	α_{Fe-N-O}	159.0	158.3	158.4
	q_{Fe}	+0.37	+0.38	+0.44
	q_N	-0.09	-0.08	-0.10
	q_O	-0.09	-0.11	-0.12
	B_{Fe-N}	1.61	1.58	1.56
	B_{N-O}	1.71	1.66	1.66
	μ (D)	2.888	2.760	3.040
<i>CO</i>	α_{Fe-N-O}	179.7	175.8	179.7
	q_{Fe}	-0.24	-0.02	-0.10
	q_N	-0.01	-0.02	-0.02
	q_{ONO}	-0.06	-0.09	-0.08
	q_C	+0.26	+0.20	+0.25
	q_{OCO}	-0.07	-0.08	-0.09
	B_{Fe-N}	1.43	1.38	1.38
	B_{N-O}	1.82	1.77	1.77
	B_{Fe-C}	1.21	1.14	1.15
	B_{C-O}	2.39	2.36	2.35
	μ (D)	0.333	0.194	0.235
<i>Cl</i>	α_{Fe-N-O}	160.3	158.5	159.9
	q_{Fe}	-0.02	+0.14	+0.13
	q_N	+0.10	+0.09	+0.09
	q_O	-0.02	-0.04	-0.05
	q_{Cl}	-0.07	-0.12	-0.11
	B_{Fe-N}	1.44	1.39	1.38
	B_{N-O}	1.86	1.81	1.81
	B_{Fe-Cl}	1.25	1.19	1.20
	μ (D)	1.663	1.727	1.842

Tableau 4.11: Charges, indices de Mayer et moments dipolaires pour $Fe(NO)_2L_2$
Les moments dipolaires sont donnés en Debye.

et que la valeur absolue de la charge est dépendante de la valeur de l'angle $Fe - N - O$. Par ailleurs, on remarque que l'atome de fer est un peu négatif pour une conformation linéaire ou proche de la linéarité du groupe nitrosyle et positif pour les conformations coudées. Quant à l'atome d'azote, il devient plus négatif lorsque le nitrosyle se coude. Pour les indices de Mayer, nous pouvons voir que la force de la liaison $Fe - N$ augmente quand $Fe - N - O$ se plie, tandis que la liaison $N - O$ devient plus faible. Dans le cas du chlore, il est intéressant de remarquer l'absence d'interaction des orbitales π_{NO}^* avec les O.A. 3d du fer dans la composition des orbitales moléculaires occupées. Ceci se traduit par une distribution électronique particulière au niveau des nitrosyles dont la charge nette est ici positive: la charge obtenue sur les atomes d'azote est la plus positive de tous les composés $Fe(NO)_2L_2$ alors que la charge sur les atomes d'oxygène est la moins négative.

<i>L</i>	Paramètre	VWN	PP	BP
<i>H</i> <i>C</i> <i>N</i>	α_{Fe-N-O}	174.0	166.2	170.3
	q_{Fe}	+0.24	+0.34	+0.35
	q_{NNO}	-0.05	-0.05	-0.06
	q_O	-0.12	-0.15	-0.15
	q_{NCH}	+0.11	+0.03	+0.05
	q_C	-0.31	-0.23	-0.24
	q_H	+0.24	+0.23	+0.23
	B_{Fe-NO}	1.54	1.53	1.50
	B_{N-O}	1.75	1.67	1.68
	B_{Fe-NCH}	0.70	0.59	0.62
	B_{N-C}	2.70	2.75	2.70
	B_{C-H}	0.88	0.88	0.89
	μ (D)	5.377	5.173	5.749
<i>N</i> <i>H</i> ₃ ^a	α_{Fe-N-O}	170.3	173.5	169.8
	q_{Fe}	+0.16	+0.28	+0.34
	q_{NNO}	-0.10	-0.10	-0.12
	q_O	-0.18	-0.20	-0.20
	q_{NHH_3}	-0.69	-0.60	-0.65
	q_{H_1}	+0.32	+0.28	+0.29
	q_{H_2}	+0.28	+0.24	+0.26
	B_{Fe-NO}	1.67	1.63	1.62
	B_{N-O}	1.64	1.59	1.59
	B_{Fe-NH_3}	0.41	0.34	0.34
	B_{N-H_1}	0.91	0.93	0.92
	B_{N-H_2}	0.91	0.93	0.93
	μ (D)	8.840	8.885	9.043
<i>P</i> <i>H</i> ₃ ^a	α_{Fe-N-O}	177.3	174.9	177.7
	q_{Fe}	-0.21	-0.05	-0.13
	q_N	-0.03	-0.04	-0.04
	q_O	-0.13	-0.16	-0.16
	q_P	+0.13	+0.17	+0.22
	q_{H_1}	+0.04	+0.02	+0.02
	q_{H_2}	+0.05	+0.02	+0.02
	B_{Fe-N}	1.52	1.49	1.48
	B_{N-O}	1.73	1.67	1.67
	B_{Fe-P}	0.80	0.73	0.78
	B_{P-H_1}	0.93	0.94	0.93
	B_{P-H_2}	0.95	0.96	0.95
	μ (D)	4.841	4.806	4.996

^a H_1 et H_2 représentent les atomes d'hydrogène dans le plan et hors du plan, respectivement.

Tableau 4.11: Charges, indices de Mayer et moments dipolaires pour $Fe(NO)_2L_2$ (suite)
Les moments dipolaires sont donnés en Debye.

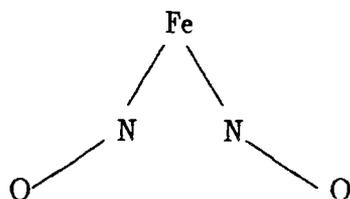
Molécule	Paramètre	VWN	BP
$Fe(NO)_2(C_2H_4)_2$	R_{Fe-N}	1.646	1.663
	R_{N-O}	1.179	1.192
	α_{Fe-N-O}	175.6	177.0
	α_{N-Fe-N}	123.8	116.2
	R_{Fe-C}	2.078	2.208
	R_{C-C}	1.390	1.389
	q_{Fe}	-0.20	-0.01
	q_N	+0.01	-0.02
	q_O	-0.12	-0.14
	q_{C_1}	-0.22	-0.22
	q_{C_2}	-0.24	-0.22
	q_{H_1}	+0.18	+0.17
	q_{H_2}	+0.19	+0.17
	q_{H_3}	+0.14	+0.13
	q_{H_4}	+0.15	+0.13
	B_{Fe-N}	1.43	1.42
	B_{N-O}	1.71	1.66
B_{C-C}	1.35	1.43	
C_2H_4	R_{C-C}	1.325	1.335
	R_{C-H}	1.097	1.094
	q_C	-0.27	-0.24
	q_H	+0.13	+0.12
	B_{C-C}	1.97	1.96

Tableau 4.12: Géométries optimisées, charges et indices de Mayer de $Fe(NO)_2(C_2H_4)_2$
Les géométries sont données en Å et en degrés.

4.2.4 Les ligands éthylène et butadiène

Puisque ces complexes dinitrosyles de fer catalysent les polymérisations d'oléfines ou la cyclodimérisation des diènes, il nous a semblé intéressant de considérer le cas de deux ligands particuliers: l'éthylène et le butadiène. Dans le premier cas, nous avons utilisé la structure $Fe(NO)_2L_2$ avec $L = C_2H_4$. Dans le second, nous avons pris un seul butadiène en conformation cis qui est celle favorable à la cyclisation.

Nous présentons, tout d'abord, dans le Tableau 4.12 les géométries optimisées pour l'éthylène et le complexe $Fe(NO)_2(C_2H_4)_2$ pour lequel nous avons imposé une symétrie de type C_{2v} . Les nitrosyles sont très légèrement coudés. Signalons cependant que, contrairement à ce que nous avons pour les composés $Fe(NO)_2L_2$ présentés précédemment, la géométrie de l'unité $Fe(NO)_2$ est du type:



Néanmoins, les caractéristiques géométriques des nitrosyles sont les mêmes que celles rencontrées dans les composés $L = CO$, PH_3 ou HCN . Les carbones de l'éthylène se trouvent à une distance de 2.1 Å environ du métal. L'indice de Mayer passe de 2 dans l'éthylène à 1.4 dans le complexe; la liaison $C - C$ perd donc une bonne partie de son caractère de double liaison, ce qui se traduit aussi par une longueur de liaison plus grande ainsi que par une légère diminution de la charge négative des carbones et une augmentation de la charge positive des hydrogènes. Nous observons de plus un transfert d'électrons de l'éthylène vers les groupes fer-nitrosyle, l'unité $Fe(NO)_2$ ayant un excès de densité électronique égal à $-0,33$.

Enfin, nous donnons dans le Tableau 4.13 et la Figure 4.9 les géométries optimisées pour le conformère cis du butadiène et le complexe $Fe(NO)_2(C_4H_6)$. Le résultat le plus remarquable dans ce cas est que les deux nitrosyles n'ont pas la même conformation (voir Figure 4.9). En effet, l'un est à peu près linéaire (environ 175°) alors que l'autre est fortement coudé (environ 150°). Une étude récente en ab initio du mécanisme de la substitution d'un CO par PR_3 (où $R = H, CH_3$) dans des complexes nitrosyle de tungstène ou de rhénium [246] a aussi montré le rôle important joué par le nitrosyle qui se coude au cours de la réaction pour permettre la formation d'un complexe avec le réactif.

Par ailleurs, la structure du butadiène est très perturbée. Les doubles liaisons s'allongent et la liaison simple s'est raccourcie de sorte que l'on a trois liaisons $C - C$ à peu près équivalentes avec, en outre, des indices de Mayer proches. Le transfert de charge vers $Fe(NO)_2$ est similaire à celui que nous avons observé dans le cas de l'éthylène mais un peu inférieur ($-0,21$). Si l'on regarde la variation du niveau d'énergie de la HOMO du butadiène lorsqu'on passe de la molécule libre au complexe $Fe(NO)_2(C_4H_6)$, on peut s'apercevoir que cette orbitale est abaissée d'un peu moins de 2 eV. On observe donc un effet important qui est sans doute lié aux propriétés catalytiques des complexes dinitrosyles de fer. Pour mieux comprendre le mécanisme catalytique, des calculs d'états de transition, rendus possibles en DFT depuis quelques années [94, 240], doivent être envisagés.

Molécule	Paramètre	VWN	PP	BP
$Fe(NO)_2(C_4H_6)$	R_{Fe-N_1}	1.649	1.676	1.676
	$R_{N_1-O_1}$	1.182	1.198	1.195
	$\alpha_{Fe-N_1-O_1}$	152.9	147.7	149.7
	R_{Fe-N_2}	1.618	1.645	1.640
	$R_{N_2-O_2}$	1.180	1.193	1.193
	$\alpha_{Fe-N_2-O_2}$	175.5	173.5	176.4
	$\alpha_{N_1-Fe-N_2}$	111.4	110.2	109.6
	$R_{C_1=C_2}$	1.405	1.408	1.411
	$R_{C_2-C_2}$	1.429	1.442	1.439
	q_{Fe}	-0.04	+0.15	+0.12
	q_{N_1}	+0.01	-0.01	-0.02
	q_{N_2}	-0.01	-0.03	-0.03
	q_{O_1}	-0.12	-0.14	-0.14
	q_{O_2}	-0.11	-0.14	-0.14
	q_{C_1}	-0.33	-0.31	-0.31
	q_{C_2}	-0.06	-0.04	-0.05
	B_{Fe-N_1}	1.49	1.47	1.45
	B_{Fe-N_2}	1.52	1.49	1.48
	$B_{N_1-O_1}$	1.68	1.62	1.62
	$B_{N_2-O_2}$	1.72	1.66	1.67
$B_{C=C}$	1.29	1.37	1.31	
B_{C-C}	1.21	1.20	1.18	
C_4H_6 cis	$R_{C_1=C_2}$	1.343	1.354	1.352
	$R_{C_2-C_2}$	1.461	1.477	1.476
	$R_{C_1-H_1}$	1.097	1.095	1.095
	$R_{C_1-H_2}$	1.100	1.097	1.096
	$R_{C_2-H_3}$	1.102	1.099	1.099
	q_{C_1}	-0.36	-0.33	-0.33
	q_{C_2}	-0.04	-0.01	-0.02
	q_{H_1}	+0.15	+0.13	+0.13
	q_{H_2}	+0.14	+0.12	+0.12
	q_{H_3}	+0.12	+0.09	+0.10
	$B_{C=C}$	1.86	1.87	1.84
	B_{C-C}	1.16	1.17	1.14

Tableau 4.13: Géométries optimisées, charges et indices de Mayer de $Fe(NO)_2(C_4H_6)$
 Les géométries sont données en Å et en degrés.

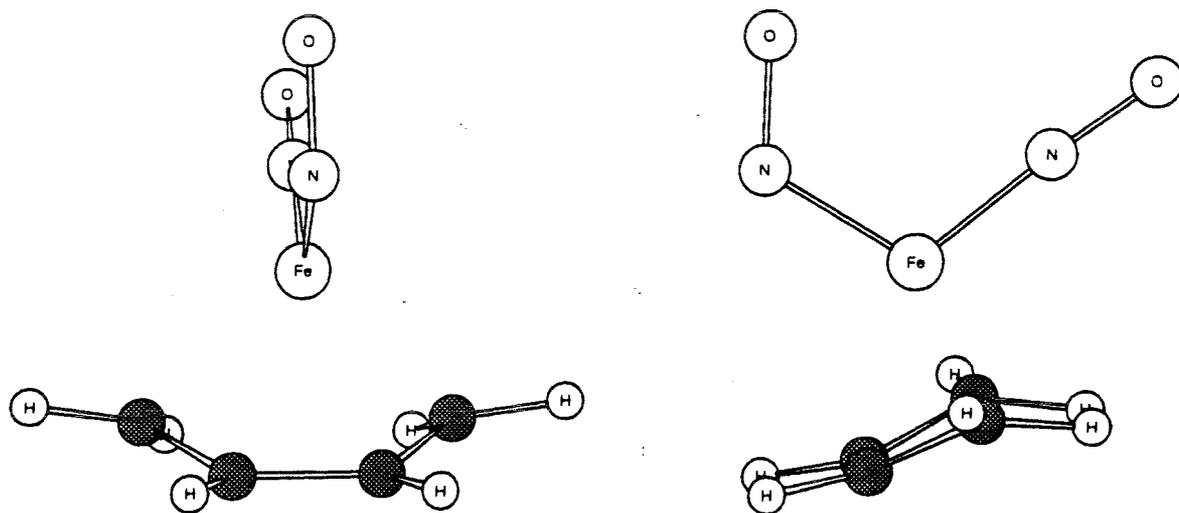


Figure 4.9: Représentation du complexe $Fe(NO)_2(C_4H_6)$

4.3 Etude théorique des effets électrostatiques dus au solvant.

Les changements structuraux de la liaison métal-nitrosyle peuvent être induits par une modification de l'environnement moléculaire, comme, par exemple, le passage de la phase gazeuse ou cristalline en solution qui représente le milieu dans lequel les réactions chimiques sont habituellement réalisées. Une meilleure compréhension de l'activité catalytique de ces composés nécessite donc d'analyser l'influence du solvant sur leur structure moléculaire (électronique et géométrique). En général, deux grands effets du solvant peuvent être invoqués. Les interactions électrostatiques favorisent les conformations les plus polaires et, dans quelques cas, des effets de polarisation peuvent résulter de changements significatifs des propriétés moléculaires du soluté. En outre, les molécules de solvant peuvent se lier à l'atome métallique et les complexes résultants peuvent être stabilisés par la capacité de la liaison métal-nitrosyle à s'adapter à une nouvelle distribution électronique dans le système.

4.3.1 Méthodologie

Les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian 88 [247] et la base de gaussienne standard LANL1DZ (c'est à dire le pseudopotentiel et la base double ζ proposés par Hay [248] pour le fer et la base D95V double ζ de Dunning-Huzinaga [249] pour les autres atomes). L'énergie de corrélation a été calculée au niveau MP2. Nous avons utilisé un modèle à cavité pour représenter les interactions électrostatiques soluté-solvant [250]. Dans ce modèle, la molécule est placée dans une cavité (sphérique ou ellipsoïdale) entourée par un continuum infini diélectrique et polarisable caractérisé par une permittivité diélectrique ϵ . L'énergie libre de solvation est donnée par [251, 252]:

$$A = -\frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \langle R_l^m \rangle \langle M_l^m \rangle \quad (4.1)$$

où M_l^m est le $m^{\text{ième}}$ composant de l'opérateur de moment multipolaire d'ordre l et R_l^m le composant correspondant du champ de réaction, qui peut s'écrire :

$$R_l^m = \sum_{l'm'} f_{ll'}^{mm'} M_{l'}^{m'} \quad (4.2)$$

Les facteurs $f_{ll'}^{mm'}$ dépendent uniquement de la forme de la cavité et de la constante diélectrique. Le développement converge habituellement à faible ordre ($l \approx 4$). Les effets d'induction peuvent être pris en compte si les équations Hartree-Fock sont modifiées de manière à minimiser l'énergie totale de la molécule plus l'énergie libre de solvation. Cette modification a été récemment incluse dans Gaussian [253, 254].

En tenant compte de la symétrie de la molécule $Fe(NO)_2(CO)_2$, qui est un complexe pseudo-tétraédrique, une cavité sphérique sera employée. Le volume de la cavité est usuellement le volume moléculaire expérimental calculé à partir de la densité du liquide (234 \AA^3). La permittivité diélectrique est celle de l'acétonitrile ($\epsilon = 38$).

α	20°	15°	10°	5°	0°	-5°
q_{Fe}	+0.5306	+0.5225	+0.5190	+0.5214	+0.5300	+0.5444
q_N	-0.1069	-0.0998	-0.0949	-0.0927	-0.0934	-0.0967
q_O	-0.2073	-0.2064	-0.2061	-0.2066	-0.2078	-0.2097
q_C	+0.2228	+0.2210	+0.2191	+0.2168	+0.2140	+0.2109
q_O	-0.1739	-0.1762	-0.1776	-0.1781	-0.1778	-0.1767
μ (D)	3.823	3.564	3.370	3.241	3.176	3.180
B_{FeN}	0.8916	0.9063	0.9165	0.9207	0.9179	0.9079
B_{FeC}	0.4100	0.4133	0.4149	0.4146	0.4126	0.4091
B_{NO}	1.6630	1.6656	1.6669	1.6669	1.6656	1.6629
B_{CO}	2.3491	2.3448	2.3418	2.3400	2.3392	2.3394

Tableau 4.14: Propriétés électroniques de $Fe(NO)_2(CO)_2$ en fonction de l'angle $FeNO$. L'angle α est celui défini sur la Figure 4.7.

4.3.2 Résultats

La structure de plusieurs complexes métal-nitrosyle a été discutée en utilisant les principes de base de la chimie de coordination [255] mais, à l'opposé du cas des composés métal-carbonyl, il y a seulement quelques études théoriques sur les nitrosyles de fer {[256]-[258]}.

Les propriétés électroniques pour plusieurs conformations de la liaison $Fe - NO$ dans $Fe(NO)_2(CO)_2$ sont données dans le Tableau 4.14. L'angle α est nul pour les liaisons $Fe - N - O$ linéaires et est pris comme positif pour les conformations telles que celle représentée sur la Figure 4.7. Comme on s'y attendait, la charge positive sur l'atome de fer et la charge négative sur les atomes d'azote sont extrêmement sensibles à la variation de l'angle α mais, on peut noter également une modification substantielle de la charge sur l'oxygène des carbonyles. L'effet moyen en passant de la conformation linéaire aux conformations coudées peut être approximativement représenté par un transfert de charge du fer (et, en partie, des oxygènes des carbonyles) vers les atomes d'azote. Cela est accompagné par une nette augmentation du moment dipolaire et une diminution de l'ordre de la liaison $Fe - N$. Cependant, on peut remarquer qu'étant donné la symétrie du système, les valeurs positives et négatives de α conduisent à des distributions électroniques différentes. De plus, la liaison $Fe - N$ la plus solide ne correspond pas à une structure linéaire mais à une structure légèrement coudée avec $\alpha \approx 5^\circ$.

Une optimisation de géométrie partielle a été réalisée pour l'angle α en gardant les autres paramètres géométriques fixés aux valeurs expérimentales en phase gazeuse [232]. L'angle d'équilibre prédit par nos calculs est $\alpha = 14.7^\circ$ au niveau SCF et $\alpha = 8.7^\circ$ au niveau MP2. Les études de diffraction électronique en phase gazeuse [232] sont compatibles avec une liaison $FeNO$ linéaire. Nos résultats montrent que l'énergie de corrélation favorise la linéarité mais qu'une prédiction précise de la géométrie de ce système semble nécessiter une méthodologie plus sophistiquée (voir section 4.2). Cependant, étant donné qu'ici, nous sommes principalement intéressés par les modifications de la struc-

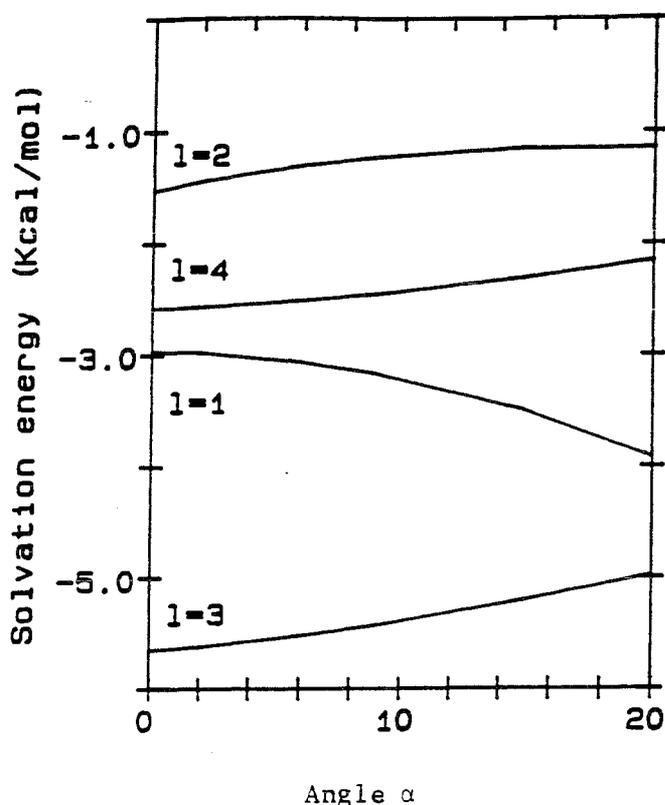


Figure 4.10: Valeurs des composants $-\frac{1}{2} \langle R_l^m \rangle \langle M_l^m \rangle$ en fonction de α_{FeNO} .
L'angle α est celui défini sur la Figure 4.7.

ture moléculaire provoquées par une perturbation externe, nous pouvons considérer les résultats MP2 comme satisfaisants.

Quand la molécule interagit électrostatiquement avec le continuum, la géométrie n'est pas beaucoup modifiée, la valeur MP2 optimisée étant $\alpha = 9^\circ$. Ceci peut être surprenant si on considère la variation du moment dipolaire dans le Tableau 4.14 qui augmente pour des conformations coudées ce qui devrait les stabiliser en solution. Mais, le rôle joué par les moments multipolaires d'ordre supérieur doit être également envisagé. Sur la Figure 4.10, nous présentons les valeurs des composants $-\frac{1}{2} \langle R_l^m \rangle \langle M_l^m \rangle$ en fonction de α . Ainsi, la contribution principale à l'énergie de solvation ne résulte pas, comme c'est le cas habituellement, du terme de moment dipolaire ($l = 1$) mais du moment octupolaire ($l = 3$). Ceci est dû à la distribution de charge dans la molécule: plus la charge négative est située sur les atomes d'oxygène (que ce soit le groupe nitrosyle ou le groupe carbonyle), plus le moment octupolaire est grand. Pour la même raison, le moment dipolaire total de la molécule est plus petit que celui de l'unité $Fe(NO)_2$. D'autre part, si on considère la variation des contributions à l'énergie de solvation comme une fonction de l'angle α , on remarque que le terme du dipole varie dans le sens opposé aux autres termes multipolaires. Le dipole favorise une géométrie coudée alors que les moments d'ordre supérieur favorisent une structure linéaire. Néanmoins, le changement dans l'énergie totale de solvation est gouverné par le moment dipolaire car sa variation est légèrement plus prononcée et par conséquent, l'angle α augmente un peu dans le système solvato.

En dépit du petit effet de solvant électrostatique sur la géométrie, la distribution électronique du système est perturbée significativement par les interactions soluté-solvant.

	Vide		Solution
	(1)	(2)	(2)
q_{Fe}	+0.5190	+0.5190	+0.6296
q_N	-0.0941	-0.0942	-0.0833
q_O	-0.2062	-0.2062	-0.2906
q_C	+0.2185	+0.2186	+0.2460
q_O	-0.1778	-0.1777	-0.1870
μ (D)	3.330	3.339	5.057
B_{FeN}	0.9182	0.9179	0.8849
B_{FeC}	0.4150	0.4149	0.3834
B_{NO}	1.6670	1.6670	1.6416
B_{CO}	2.3412	2.3414	2.3493

- (1) géométrie dans le vide.
(2) géométrie en solution.

Tableau 4.15: Effet de solvant sur les propriétés électroniques de $Fe(NO)_2(CO)_2$

Le Tableau 4.15 présente l'effet de solvant sur quelques propriétés électroniques. On peut voir que le champ de réaction polarise la molécule et donc qu'il y a un transfert de charge du fer (et en partie des carbonyles) vers NO . L'excédent de charge négative sur l'unité NO est concentré sur l'atome d'oxygène puisque cela donne une énergie de solvation plus élevée (multipoles plus grand). Cet effet de polarisation est illustré sur la Figure 4.11 où nous avons représenté la différence de densité électronique $\rho = \rho_{solv} - \rho_{vide}$ entre la molécule solvatée et la molécule libre. Nous pouvons remarquer que la densité électronique π sur NO dans le plan perpendiculaire au plan de symétrie défini par les atomes $Fe(NO)_2$ est polarisée par l'effet de solvant vers l'atome d'oxygène (Figure 4.11, (1)). La perte de densité électronique sur les azotes est plus ou moins compensée par son augmentation dans le plan de symétrie (Figure 4.11, (2)).

En conclusion, les résultats *ab initio* obtenus montrent que les propriétés électroniques de la liaison fer-nitrosyle sont extrêmement sensibles aux effets de solvant qui devraient être pris en compte dans toute étude visant à analyser les mécanismes catalytiques de ces molécules.

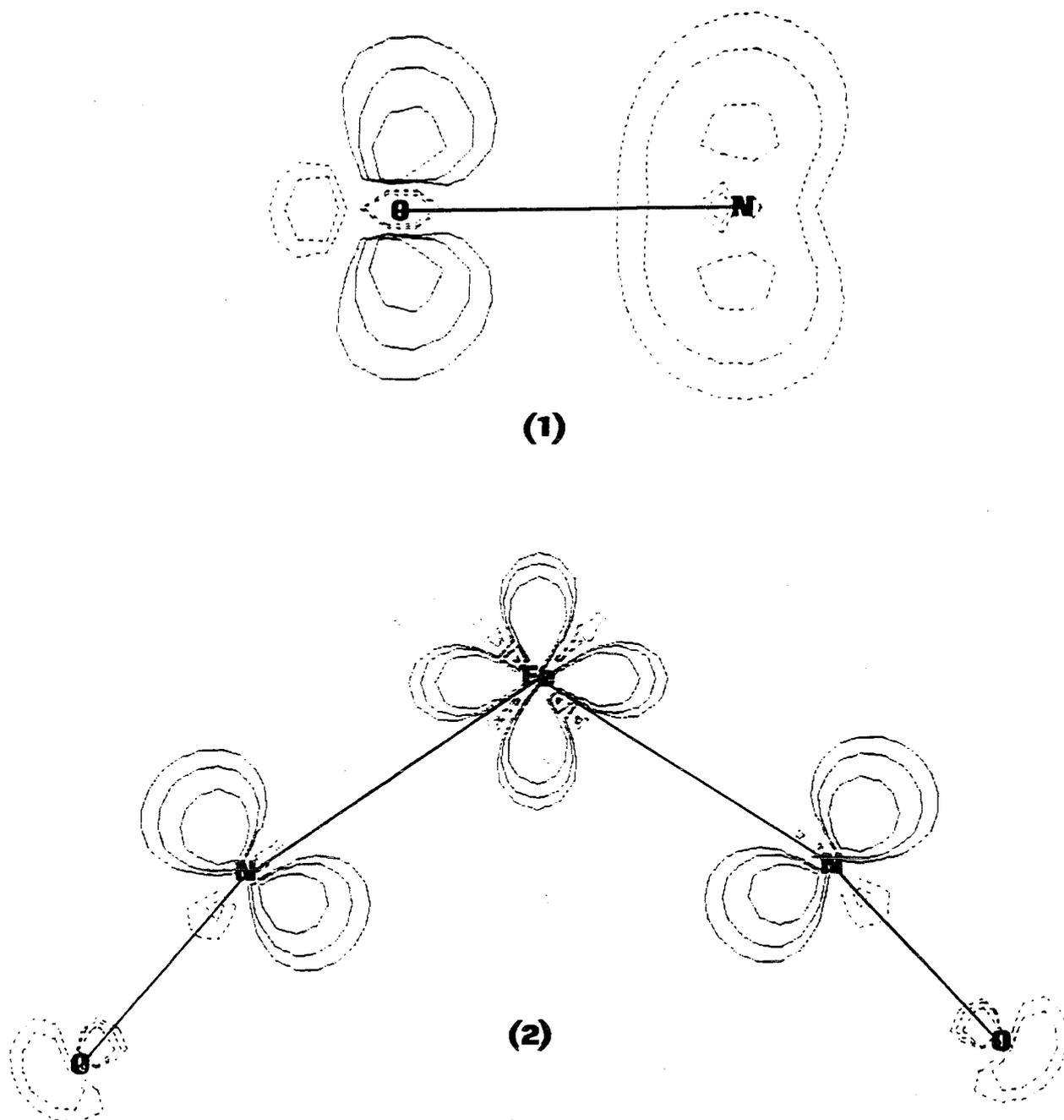


Figure 4.11: Différence de densité électronique $\rho = \rho_{solv} - \rho_{vide}$ pour $Fe(NO)_2(CO)_2$ entre la molécule solvatée et la molécule libre: (1) dans un plan perpendiculaire au plan de symétrie $Fe(NO)_2$, (2) dans le plan de symétrie $Fe(NO)_2$. Les courbes ont été représentées pour $\rho = \pm 0.0050, \pm 0.0075, \pm 0.0125$ u.a (les lignes pointillées correspondent aux valeurs négatives de ρ).

"Etre conscient que l'on est ignorant est un grand pas vers le savoir ..."

Benjamin Disraeli (1804-1881)
écrivain anglais

Conclusion

L'objectif principal de ce travail a été de mettre au point un logiciel capable de calculer les termes de diffusion multiple d'ordre quelconque contribuant au spectre EXAFS d'un système moléculaire ou d'un solide.

Nous avons effectué des calculs pour quelques systèmes modèle dont les données expérimentales étaient disponibles. Nous avons d'abord montré, dans le cas des porphyrines de fer, que la diffusion multiple peut avoir des contributions significatives d'ordre élevé même pour des composés non linéaires.

Nous avons également étudié des oxydes de titane cristallins, l'anatase et le rutile. Dans ce cas, la diffusion multiple donne également des contributions importantes. Dans le cas de l'anatase, l'approche en diffusion simple est suffisante pour reproduire correctement le spectre à partir de 6 \AA^{-1} . Dans le cas du rutile, les meilleurs calculs réalisés dans ce travail présentent encore des différences notables avec le spectre expérimental. Ces différences sont probablement dues à :

- l'existence de chemins linéaires dans quatre directions qui peuvent avoir des contributions importantes même pour des distances très grandes,
- la présence possible d'effets multiélectroniques, lesquels ne sont pas pris en compte dans nos calculs.

La possibilité offerte par la diffusion multiple pour obtenir des angles de liaison a été ensuite analysée. Nous nous sommes intéressés aux spectres EXAFS de quelques composés dinitrosyles de fer qui présentent des groupes $FeNO$ linéaires ou coudés. Nos résultats sont en général en bon accord avec l'expérience et confirment la sensibilité du signal de diffusion multiple avec l'angle de liaison. Cependant, pour $Fe(NO)_2(CO)_2$, quelques problèmes importants ont été rencontrés. En effet, dans ce cas, on a pu constater: 1) l'absence du signal provenant des carbonyles (déjà souligné dans des travaux

précédents) et 2) la difficulté du calcul à reproduire le spectre de l'unité $Fe(NO)_2$ dans ce cas. La comparaison des spectres théorique et expérimental en k montre qu'il existe une différence d'intensité importante pour un pic particulier qui pourrait être à l'origine du problème. Cette différence ne peut être réduite en faisant varier les différents paramètres (Debye-Waller, E_0 , rayon de Muffin-tin, distances ...) qui interviennent dans le calcul. Parmi les approximations faites, l'omission des termes multiélectroniques et l'hypothèse de vibrations harmoniques dans l'estimation des facteurs de désordre nous semblent être les plus aptes à être mises en cause dans le cas présent.

Enfin, pour mieux comprendre les effets capables de modifier la structure de ces complexes dinitrosyles de fer, nous avons réalisé des calculs *ab initio* et DFT en examinant l'influence des ligands ainsi que celle de l'environnement moléculaire (le solvant, dans notre cas). Les principales conclusions de cette partie de notre travail sont:

- 1) Les méthodes DFT prédisent les géométries en très bon accord avec les données expérimentales.
- 2) La structure géométrique de l'unité $FeNO$ est très sensible à la nature des autres ligands et peut être modifiée au cours d'une réaction catalytique pour permettre la formation d'un intermédiaire stable.
- 3) les effets électrostatiques du solvant se traduisent essentiellement par un effet de polarisation électronique qui ne modifie pas la géométrie.

La conclusion générale de ce travail est que la contribution de la diffusion multiple au spectre EXAFS est souvent importante et son analyse devient possible à l'aide des méthodes de calcul comme celle proposée dans notre travail. Des améliorations devront être faites, comme par exemple, la prise en compte des effets multiélectroniques et le calcul rigoureux des facteurs de désordre, avant que l'on puisse utiliser cette approche d'une manière comparable à celle des techniques d'analyse standard. Mais, au vu des résultats présentés dans ce travail, nous pensons que cet objectif est tout à fait réalisable.

ANNEXES

Annexe A

Le modèle de Thomas-Fermi

Etant donné un système à N électrons avec un Hamiltonien 1.2, une énergie de l'état fondamental E , une fonction d'onde ψ et une densité électronique $\rho(r)$, il a été prouvé le fait que $\rho(r)$ détermine $v(r)$, N et l'énergie $E[\rho]$, et que $\rho(r)$ est une solution du principe stationnaire

$$\delta\{E[\rho] - \mu N[\rho]\} = 0 \quad (\text{A.1})$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange et $N[\rho] = \int \rho(r)dr$. $E[\rho]$ est la fonctionnelle

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + V_{ee}[\rho] \quad (\text{A.2})$$

où $T[\rho]$ est l'énergie cinétique et $V_{ee}[\rho]$ est l'énergie d'interaction électron-électron. La partie classique de $V_{ee}[\rho]$ est l'énergie potentielle Coulombienne

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2 \quad (\text{A.3})$$

Le problème posé, qui est d'une grande difficulté, revient à trouver comment calculer $T[\rho]$ et la partie non classique de $V_{ee}[\rho]$.

Le modèle de Thomas-Fermi traditionnel (TF) est une première approximation: on remplace $V_{ee}[\rho]$ par $J[\rho]$ de A.3 et on obtient $T[\rho]$ à partir de la théorie d'un gaz d'électrons uniforme et sans interaction [1, 2]. Le modèle de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) représente l'hypothèse la plus raisonnable qui fait suite au premier modèle : on accepte l'expression $T[\rho]$ de la théorie de Thomas-Fermi et, pour l'approximation de $V_{ee}[\rho]$, on ajoute à $J[\rho]$ la formule de l'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme [8]. Et peu importe qu'un nuage électronique atomique ou moléculaire ne soit pas, bien sûr, un gaz uniforme. D'ailleurs, la littérature existante sur ce sujet est énorme [5, 259, 260, 261]. Mais, voyons ce que ces suppositions apportent.

Nous développerons les théories TF et TFD ensemble, puisque TF est facilement obtenue à partir de TFD en ignorant la contribution d'échange. Notre point de départ est le modèle de Hartree-Fock. Pour simplifier, considérons un état fondamental non dégénéré

en couche fermée décrit par une fonction d'onde de la forme 1.11, une matrice densité du premier ordre et une matrice densité sans tenir compte du spin de la forme

$$\rho_1(r_1, r'_1) = 2 \sum_i^{N/2} \phi_i(r_1) \phi_i^*(r'_1) \quad (\text{A.4})$$

où les fonctions ϕ_i sont les orbitales spatiales doublement occupées. L'énergie est alors donnée par

$$\begin{aligned} E_{HF}[\rho_1] &= \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \rho_1(r_1, r_2) \right]_{r_2=r_1} dr_1 + \int \rho(r) v(r) dr \\ &+ J[\rho] - \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1, r_2) \rho_1(r_2, r_1) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

En comparant avec A.2, nous identifions

$$T[\rho] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \rho_1(r_1, r_2) \right]_{r_2=r_1} dr_1 \quad (\text{A.6})$$

et

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] - K[\rho] \quad (\text{A.7})$$

où $K[\rho]$ est la fonctionnelle énergie d'échange HF

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{r_{12}} |\rho_1(r_1, r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad (\text{A.8})$$

D'après A.7, notre première hypothèse est alors que les effets de corrélation peuvent être ignorés dans $V_{ee}[\rho]$. Il nous reste donc le problème d'exprimer $T[\rho]$ et $K[\rho]$ en fonction de l'élément diagonal de ρ_1 , la densité électronique ρ . Pour obtenir une solution approximative, nous allons utiliser le gaz d'électrons.

Il est facile de construire la description en gaz uniforme des états d'une particule dans une boîte avec des conditions limites de la forme $\psi(x=0) = \psi(x=l) = 0$ [262, §3.1]. D'une manière équivalente, pour un grand nombre de particules [263], on peut employer des conditions limites périodiques du type $\psi(x+l) = \psi(x)$. Cela nous conduit aux orbitales

$$\begin{aligned} \psi(k_x, k_y, k_z) &= \frac{1}{l^{3/2}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\ &= \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

où

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{l} n_x, \\ k_y &= \frac{2\pi}{l} n_y, \\ k_z &= \frac{2\pi}{l} n_z, \end{aligned}$$

avec $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$. Les niveaux d'énergie sont

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{8ml^2} [(2n_x)^2 + (2n_y)^2 + (2n_z)^2]$$

Avec A.9 pour les orbitales, la matrice densité de A.4 devient

$$\rho_1(r_1, r_2) = \frac{2}{V} \sum_{\text{états occupés } k} e^{ik(r_1-r_2)} \quad (\text{A.10})$$

S'il y a vraiment beaucoup d'états occupés, la somme peut être remplacée par une intégrale, ce qui nous donne

$$\begin{aligned} \rho_1(r_1, r_2) &= \frac{1}{4\pi^3} \int e^{ik(r_1-r_2)} dk \\ &= \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int \int e^{ikr_{12}} \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Pour passer de A.10 à A.11, nous avons utilisé $dn = (l/2\pi)^3 dk = (V/8\pi^3) dk$. La quantité k_F , qui peut être une fonction de la position, est encore à déterminer. Puisque $\rho_1(r, r) = \rho(r)$, A.11 donne

$$\rho(r) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad \text{ou} \quad k_F(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3} \quad (\text{A.12})$$

Pour un système non homogène, le choix le plus logique de l'argument de $k_F(r)$ utilisé dans A.11 est la moyenne de r_1 et r_2 . C'est pourquoi nous introduisons les coordonnées

$$r = \frac{1}{2}(r_1 + r_2), \quad s = r_1 - r_2 \quad (\text{A.13})$$

Nous pouvons ainsi effectuer l'intégration dans A.11 et reporter le résultat dans A.6 et A.8.

Choisissons s pour qu'il soit situé le long de l'axe k_z . Alors, A.11 peut être évaluée comme suit :

$$\begin{aligned} \rho_1(r_1, r_2) &= \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta e^{ikr_{12} \cos \theta} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= 3\rho(r) \left[\frac{\sin t - t \cos t}{t^3} \right] = \rho_1(r, s) \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

où

$$t = k_F(r)s \quad (\text{A.15})$$

L'équation A.14 représente la formule exacte de la matrice densité sans le spin pour un gaz uniforme, exprimée dans les coordonnées r et s .

Pour évaluer l'énergie cinétique, nous avons besoin de

$$\nabla_{r_1}^2 = \frac{1}{4} \nabla_r^2 + \nabla_s^2 + \nabla_r \cdot \nabla_s, \quad \nabla_{r_2}^2 = \frac{1}{4} \nabla_r^2 + \nabla_s^2 - \nabla_r \cdot \nabla_s \quad (\text{A.16})$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} [\nabla_1^2 \rho_1(r_1, r_2)]_{r_1=r_2} &= [(\frac{1}{4} \nabla_r^2 + \nabla_s^2 + \nabla_r \cdot \nabla_s) \rho_1(r, s)]_{s=0} \\ &= \frac{1}{4} \nabla_r^2 \rho(r) - \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

A présent,

$$\int \nabla^2 \rho(r) dr = 0 \quad (\text{A.18})$$

donc, l'énergie cinétique de A.6 devient

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr, \quad \text{avec} \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2,8712 \quad (\text{A.19})$$

Voici l'expression de l'énergie cinétique de Thomas-Fermi.

L'énergie d'échange peut être obtenue de la même manière, en substituant A.14 dans A.8 :

$$\begin{aligned} K_D[\rho] &= \frac{1}{4} \int \int \frac{[\rho_1(r, s)]^2}{s} dr ds \\ &= 9\pi \int \rho^2(r) \frac{1}{k_F^2} dr \left[\int_0^\infty \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt \right] \\ &= C_x \int \rho^{4/3}(r) dr, \quad \text{avec} \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} = 0,7386 \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Cette expression est la fameuse formule de l'énergie d'échange de Dirac [8].

L'insertion de A.19 et A.20 dans A.2 nous donne finalement

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(r)v(r)dr + J[\rho] - C_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (\text{A.21})$$

Ceci est la fonctionnelle énergie de Thomas-Fermi-Dirac. La fonctionnelle énergie de Thomas-Fermi est évidemment obtenue en prenant $C_x = 0$.

Annexe B

Les fonctionnelles

Cette annexe définit ce qu'est une fonctionnelle et donne une liste des principales utilisées dans les calculs DFT.

B.1 Définition

Rappelons d'abord qu'une *fonction* est une application qui, en partant d'une variable x , nous donne un nombre : $f(x)$. Ainsi, une *fonctionnelle* est une application qui, à partir d'une fonction, nous donne un nombre : notons la $F[f]$ où $f(x)$ est une fonction. D'une certaine manière, une fonctionnelle est donc une fonction dans laquelle la variable est une fonction.

Par exemple, la valeur $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ de la chimie quantique est une fonctionnelle: étant donné ψ , on obtient un nombre à partir de cette expression (de même pour $\langle \psi | \psi \rangle$). Donc, la méthode variationnelle de la chimie quantique est la recherche du minimum d'une fonctionnelle. En effet, ce que nous appelons calcul des variations est une sous-partie du calcul sur les fonctionnelles.

La différentielle d'une fonctionnelle est la partie de la différence $F[f + \partial f] - F[f]$ qui dépend linéairement de ∂f . Chaque $\partial f(x)$ peut contribuer à cette différence et nous pouvons donc écrire

$$\partial F = \int \frac{\partial F}{\partial f(x)} \partial f(x) dx \quad (\text{B.1})$$

où la quantité $\partial F / \partial f(x)$ est la *dérivée fonctionnelle de F par rapport à f* au point x . L'équation B.1 représente la règle qui nous donne, pour une opération sur $\partial f(x)$, un nombre ∂F . C'est également l'extension des variables continues de l'expression de la différentielle totale d'une fonction $F(f_1, f_2, \dots)$: $dF = \sum_i (\partial F / \partial f_i) df_i$.

Une façon de déterminer une dérivée fonctionnelle consiste à développer $(F[f + \partial f] -$

$F[f]$) en termes de ∂f , en ne gardant que les termes de premier ordre et en prenant garde que le résultat soit bien sous la forme de B.1. Ainsi, $\partial F/\partial f$ est définie comme suit

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[\frac{F[f + \epsilon\phi] - F[f]}{\epsilon} \right] = \left\{ \frac{d}{d\epsilon} (F[f + \epsilon\phi]) \right\}_{\epsilon=0} = \int \frac{\partial F}{\partial f(x)} \phi(x) dx \quad (\text{B.2})$$

où $\phi(x)$ est arbitraire. Une fonctionnelle $F[f]$ est différentiable si $\partial F/\partial f(x)$ existe dans le cadre de B.2. La dérivée fonctionnelle $\partial F/\partial f(x)$ peut dépendre des valeurs de f à d'autres points que x , c'est à dire que $\partial F/\partial f(x)$ elle-même, pour chaque valeur de x , peut être une fonctionnelle de f .

B.2 Les principales fonctionnelles

- (i) Le potentiel $X\alpha$ [14, 15, 9] peut être considéré, historiquement, comme le premier. Son expression dépend d'un paramètre α :

$$V_{X\alpha}[\rho] = -6\alpha[(3/4\pi)\rho^1(r)]^{1/3} \quad (\text{B.3})$$

Le principal inconvénient de ce potentiel réside dans le choix du paramètre α (souvent voisin de 2/3). En effet, une variation infime de celui-ci entraîne une variation non négligeable de l'énergie. C'est un peu pour cette raison que d'autres potentiels sont apparus afin que l'utilisateur n'ait plus de paramètre à définir. C'est l'un des potentiels utilisé dans le calcul des spectre EXAFS.

- (ii) Le potentiel de Dirac-Hara (1970) [18] est tout simplement une reformulation du potentiel de Dirac défini dans l'Annexe A par l'expression A.20. Ce potentiel est souvent employé dans la simulation de spectres d'absorption X.
- (iii) Le potentiel de Hedin-Lundqvist [17] est donné par:

$$V_{xc}(r) = \Sigma_h(p(r); E(p(r); \rho(r)); \rho(r)) = E(p; \rho) - \epsilon(p) \quad (\text{B.4})$$

avec

$$E(p; \rho) = E_k - V(r) \quad (\text{B.5})$$

$$\epsilon(p) = \frac{\hbar^2 p^2}{2m} \quad (\text{B.6})$$

où p représente le moment local, E_k les valeurs propres des fonctions $\phi_k(r)$ et $V(r)$ le potentiel Coulombien. Actuellement, ce potentiel reste le mieux adapté pour le calcul de spectres d'absorption X.

- (iv) Peu après, à partir de ce dernier, Von Barth et Hedin [16] ont proposé les expressions suivantes
- pour l'énergie d'échange:

$$\epsilon_x = -\frac{C_x}{r_s} \quad (\text{B.7})$$

où

$$C_x = \frac{3}{4} \left[\frac{9}{4\pi^2} \right]^{1/3} \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad \text{ou} \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho^{-1/3} \quad (\text{B.9})$$

- pour l'énergie de corrélation:

* spin restreint

$$\epsilon_c = -c_0 F \left[\frac{r_s}{r_0} \right] \quad (\text{B.10})$$

avec

$$\begin{aligned} c_0 &= 0.0225 \\ r_0 &= 21 \\ F[Z] &= (1 + Z^3) \ln(1 + \frac{1}{Z}) + \frac{Z}{2} - Z^2 - \frac{1}{3} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

* spin non restreint

$$\epsilon_c = -c_0 F \left[\frac{r_s}{r_0} \right] + \left[(2^{1/3} - 1) \frac{C_x}{r_s} - c_1 F \left(\frac{r_s}{r_1} \right) + c_0 F \left(\frac{r_s}{r_0} \right) \right] f \left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \right) \quad (\text{B.12})$$

avec

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{c_0}{2} \\ r_1 &= 2^{4/3} \\ \rho &= \rho^\alpha + \rho^\beta \\ \Delta\rho &= \rho^\alpha - \rho^\beta \\ f(z) &= [2^{4/3} - 2]^{-1} [(1+z)^{2/3} + (1-z)^{2/3} - 2] \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

C'est ce que le logiciel Dmol [90] utilise.

- (v) Quelques années plus tard, Gunnarsson et Lundqvist [19] ont donné pour l'énergie d'échange corrélation une expression dérivée de celle de Von Barth et Hedin:

$$\epsilon_i^{xc}(r_s, \xi) = \epsilon_i^{xc}(r_s) + [\epsilon_F^{xc}(r_s) - \epsilon_P^{xc}(r_s)] f(\xi) \quad (\text{B.14})$$

où

$$f(\xi) = [(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2] / [(2)^{4/3} - 2] \quad (\text{B.15})$$

et

$$\xi = \frac{\rho_+ - \rho_-}{\rho} \quad (\text{B.16})$$

$$\epsilon_i^{xc}(r_s) = \epsilon_i^x(r_s) - c_i [(1 + x_i^3) \ln(1 + 1/x_i) + \frac{1}{2} x_i - x_i^2 - \frac{1}{3}] \quad i = P, F \quad (\text{B.17})$$

avec $x_i = r_s/r_i$, $\epsilon_P^x(r_s) = -3/2\pi\alpha r_s$, et $\epsilon_F^x(r_s) = (2)^{1/3} \epsilon_P^x(r_s)$. Ils ont utilisé, pour les paramètres, les valeurs $c_P = 0.0666$, $c_F = 0.0406$, $r_P = 11.4$ et $r_F = 15.9$.

- (vi) Ellis [22] a proposé un potentiel d'échange faisant intervenir des effets relativistes:

$$V_{\mathbf{x},\sigma} = -3 \left(\frac{3\rho_\sigma}{4\pi} \right) \left(1 - \frac{\lambda}{9} - \frac{7\lambda^2}{180} + \mathcal{O}(\lambda^3) \right) \quad (\text{B.18})$$

où $\lambda = k^2/(k^2 + c^2)$ avec k le moment de Fermi et $c = 137.037$.

- (vii) MacDonald et Vosko [23] ont donné également une expression relativiste pour l'énergie d'échange:

$$\epsilon_{\mathbf{x}}^R(\rho) = \epsilon_{\mathbf{x}}(\rho)\Phi_R(\rho) \quad (\text{B.19})$$

avec $\epsilon_{\mathbf{x}}(\rho)$ l'énergie d'échange non relativiste et

$$\Phi_R(\rho) = 1 - \frac{3}{2} \left(\frac{\beta\eta - \ln \xi}{\beta^2} \right)^2 \quad (\text{B.20})$$

où $\beta \equiv v_F(\rho)/c \simeq 1/(71.4r_s)$, $v_F(\rho)$ étant la vitesse non relativiste de Fermi, $\eta = (1 + \beta^2)^{1/2}$ et $\xi = \beta + \eta$.

- (viii) Vosko, Wilk et Nusair [20] ont proposé une description plus précise pour l'énergie de corrélation

$$\epsilon_c^{VWN}(r_s, \xi) = \epsilon_c^0(r_s) + \alpha(r_s) \left[\frac{f(\xi)}{f''(0)} \right] [1 + \beta(r_s)\xi^4] \quad (\text{B.21})$$

où $\alpha(r_s)$ est lié à la susceptibilité de spin et $\beta(r_s)$ est choisi de manière à satisfaire $\epsilon_c(r_s, 1) = \epsilon_c^1(r_s)$ qui s'écrit habituellement

$$1 + \beta(r_s) = f''(0) \frac{\epsilon_c^1(r_s) - \epsilon_c^0(r_s)}{\alpha(r_s)} \quad (\text{B.22})$$

La fonction $f(\xi)$ est celle utilisée par Gunnarsson et Lundqvist. Les tables de $\alpha(r_s)$ et $\beta(r_s)$ peuvent être trouvées dans l'article original. Un autre progrès dans le travail de Vosko, Wilk et Nusair fut l'utilisation des interpolations de Padé sur des calculs numériques précis de ϵ_c^0 et ϵ_c^1 effectué par Ceperley et Alder [84]. Ces derniers ont calculé les énergies totales ϵ^0 et ϵ^1 d'un gaz d'électron uniforme pour différentes valeurs de r_s , en utilisant la méthode de Monte Carlo. L'énergie de corrélation a été obtenue en soustrayant les énergies cinétique et d'échange correspondante à l'énergie totale. Les interpolations VWN pour ϵ_c^0 et ϵ_c^1 incorporent aussi les limites aux hautes et basses densités. La forme finale pour ϵ_c^0 ou ϵ_c^1 est

$$\epsilon_c(r_s) = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (\text{B.23})$$

où $x = r_s^{1/2}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, et $Q = (4c - b^2)^{1/2}$. Pour $\epsilon_c^0(r_s)$, $A = 0.0621814$, $x_0 = -0.409286$, $b = 13.0720$ et $c = 42.7198$; pour $\epsilon_c^1(r_s)$, $A = \frac{1}{2}(0.0621814)$, $x_0 = -0.743294$, $b = 20.1231$ et $c = 101.578$. Ces formules sont généralement acceptées comme les plus précises pour l'énergie de corrélation par particule d'un gaz uniforme.

C'est le potentiel local que la plupart des logiciels utilise.

- (ix) MacDonal propose de nouveau, en 1983 [24], une expression relativiste pour l'énergie d'échange:

$$E_z^C(\rho, \xi) \equiv \frac{e^2 V}{(2\pi)^3} (3\pi^2 \rho)^{4/3} [(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} + 2(\phi_C(\rho) - 1)(1 + C^C \xi^2)] \quad (\text{B.24})$$

$$E_z^T(\rho, \xi) = \frac{2e^2 V}{(2\pi)^3} (3\pi^2 \rho)^{4/3} \phi_T(\rho) [1 + \xi^2 (\frac{5}{9} + C^T \lambda)] \quad (\text{B.25})$$

où $\phi_C(\rho)$ et $\phi_T(\rho)$ sont les corrections relativistes:

$$\phi_C(\rho) = \frac{5}{6} + \frac{\beta^{-2}}{3} + \frac{2\beta^{-1} \rho \ln \xi}{3} - \frac{2\beta^{-4} \rho^4 \ln \rho}{3} - \frac{1}{2} \left(\frac{B\rho - \ln \xi}{\beta^2} \right)^2 \quad (\text{B.26})$$

$$\phi_T(\rho) = \frac{1}{6} - \frac{\beta^{-2}}{3} - \frac{2\beta^{-1} \rho \ln \xi}{3} + \frac{2\beta^{-4} \rho^4 \ln \rho}{3} - \left(\frac{B\rho - \ln \xi}{\beta^2} \right)^2 \quad (\text{B.27})$$

$\lambda = \beta^2/(1 + \beta^2)$ et $\xi = \rho + \beta$. Les résultats du fitting donne $C^T = -0.16$ et $C^C = 0.58$. L'indice C se rapporte à l'énergie d'échange Coulombienne alors que l'indice T se rapporte à l'énergie d'échange "transversale" (voir ref. [24]).

- (x) En 1988, Lee, Yang et Parr [264] ont établi une expression pour le potentiel de corrélation à partir de la formule de Colle-Salvetti [265]. Pour une couche ouverte, ils obtiennent:

$$\begin{aligned} \frac{\hat{\partial} E_c}{\hat{\partial} \rho} = & -a(F' \rho + F) - 2^{5/3} ab C_F [G'(\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \frac{8}{3} G \rho_\alpha^{5/3}] \\ & - \frac{ab}{4} [\rho \nabla^2 G + 4 \nabla G \cdot \nabla \rho + 4 G \nabla^2 \rho + G'(\rho \nabla^2 \rho - |\nabla \rho|^2)] \\ & - \frac{ab}{36} [3 \rho_\alpha \nabla^2 G + 4 \nabla \rho_\alpha \cdot \nabla G + 4 G \nabla^2 \rho_\alpha + 3 G'(\rho_\alpha \nabla^2 \rho_\alpha + \rho_\beta \nabla^2 \rho_\beta) \\ & + G'(|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2)] \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

où

$$F(\rho) = \frac{\gamma(r)}{1 + d\rho^{-1/3}} \quad (\text{B.29})$$

$$G(\rho) = F(\rho) \rho^{-5/3} e^{-c\rho^{-1/3}} \quad (\text{B.30})$$

et $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$, $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$, $d = 0.349$. $\gamma(r)$ est défini par:

$$\gamma(r) = 2 \left[1 - \frac{\rho_\alpha^2(r) + \rho_\beta^2(r)}{\rho^2(r)} \right] \quad (\text{B.31})$$

F' (ou G') représente la dérivée première de F (ou G) par rapport à $\rho_\alpha(r)$. On obtient évidemment l'expression pour une couche fermée en prenant $\rho_\alpha = \rho_\beta = \rho/2$.

Cette fonctionnelle, associée avec la fonctionnelle non locale de Becke pour l'échange [88], donne des résultats raisonnablement en accord avec l'expérience même si on utilise des bases peu étendues [266].

- (xi) Tout récemment, Zhao et Parr [267] ont testé avec succès sur des atomes une fonctionnelle proposée par Zhao, Levy et Parr (non publié):

$$E_{xc}[\rho] = -a_0 \int \rho^{4/3} \left[1 - \kappa \rho^{1/3} \ln \left(1 + \frac{1}{\kappa \rho^{1/3}} \right) \right] dr \quad (\text{B.32})$$

où les valeurs des deux paramètres (obtenus par moindre carré) sont $a_0 = 0.93222$ et $\kappa = 9.47362 \times 10^{-3}$. On peut remarquer que le premier terme est juste la formule $X\alpha$ sauf que la valeur de a_0 est différente de l'originale. Le deuxième terme peut être vu comme une correction à la méthode $X\alpha$.

Cette fonctionnelle donne de meilleurs résultats, tout au moins pour les atomes, que des calculs LSD-SIC.

Les principales fonctionnelles non locales sont décrites dans la section 1.3.

Annexe C

Les équations SW- X_α

Le partage de l'espace de la molécule en régions locales de potentiels sphériques ou constant permet une convergence rapide et une représentation en ondes partielles des fonctions d'onde d'orbitales moléculaires. A l'intérieur de chaque région atomique I de rayon b_j , on exprime les fonctions d'onde comme

$$\psi_I^j(r) = \sum_L C_L^j R_L^j(E; r) Y_L(r), \quad 0 < r \leq b_j \quad (\text{C.1})$$

où les quantités C_L^j sont les coefficients d'onde partielle et $Y_L(r)$ les harmoniques sphériques réelles. Les fonctions $R_L^j(E; r)$ sont les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^j(r) - E \right] R_L^j(E; r) = 0 \quad (\text{C.2})$$

pour le potentiel sphérique $V^j(r)$.

Dans la région extramoléculaire, les orbitales sont développées dans la représentation

$$\psi_{III}(r) = \sum_L C_L^0 R_L^0(E; r) Y_L(r), \quad b_0 \leq r < \infty \quad (\text{C.3})$$

où b_0 est le rayon de la sphère "externe". Les fonctions $R_L^0(E; r)$ sont les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger similaire à C.2 pour le potentiel sphérique de la région III. Pour des orbitales moléculaires localisées, ces fonctions radiales doivent décroître exponentiellement aux grandes distances.

Pour la région interatomique d'énergie potentielle constante 1.78, l'équation de Schrödinger se réduit à l'équation ordinaire

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + E - \bar{V}_{II} \right) \psi_{II}(r) = 0 \quad (\text{C.4})$$

Les solutions exactes de C.4 pour les énergies $E < \bar{V}_{II}$ peuvent s'écrire dans une représentation d'onde partielle multicentrique

$$\psi_{II}(r) = \sum_j \sum_L A_L^j k_i^{(1)}(\kappa r_j) Y_L(r_j) + \sum_L A_L^0 i_i(\kappa r_0) Y_L(r_0) \quad (\text{C.5})$$

où

$$i_l(x) = i^{-l} j_l(ix) \quad (\text{C.6})$$

est une fonction de Bessel sphérique modifiée, j_l étant une fonction de Bessel ordinaire,

$$k_l^{(1)}(x) = -i^{-l} h_l^{(1)}(ix) \quad (\text{C.7})$$

est une fonction de Hankel sphérique modifiée de première espèce,

$$\kappa = (\bar{V}_{II} - E)^{1/2} \quad (\text{C.8})$$

est la "constante de propagation d'onde" et

$$r_j = r - R_j \quad (\text{C.9})$$

Pour les énergies $E > \bar{V}_{II}$, les solutions propres de C.4 sont

$$\psi_{II}(\mathbf{r}) = \sum_j \sum_L A_L^j n_l(\kappa r_j) Y_L(r_j) + \sum_L A_L^0 j_l(\kappa r_0) Y_L(r_0) \quad (\text{C.10})$$

dans laquelle

$$\kappa = (E - \bar{V}_{II})^{1/2} \quad (\text{C.11})$$

et où n_l est une fonction de Neumann.

Nous pouvons interpréter le premier terme des expressions C.5 et C.10 comme des ondes sphériques sortantes lesquelles ont été dispersées par les régions d'énergie potentielle sphérique centrées aux positions R_j . Le second terme peut être considéré comme une onde sphérique entrante dirigée vers le centre de la molécule qui a été diffusée par la région extramoléculaire d'énergie potentielle sphérique.

Nous pouvons écrire aussi, pour un atome particulier j de la molécule, la fonction d'onde de l'intersphère par rapport à cet atome comme la somme d'une "onde incidente"

$$\psi_{II}^i(\mathbf{r}) = \sum_L B_L^j i_l(\kappa r_j) Y_L(r_j), \quad E < (\bar{V}_{II}) \quad (\text{C.12})$$

$$\psi_{II}^i(\mathbf{r}) = \sum_L B_L^j j_l(\kappa r_j) Y_L(r_j), \quad E > (\bar{V}_{II}) \quad (\text{C.13})$$

et d'une "onde diffuse"

$$\psi_{II}^d(\mathbf{r}) = \sum_L A_L^j k_l^{(1)}(\kappa r_j) Y_L(r_j), \quad E < (\bar{V}_{II}) \quad (\text{C.14})$$

$$\psi_{II}^d(\mathbf{r}) = \sum_L A_L^j n_l(\kappa r_j) Y_L(r_j), \quad E > (\bar{V}_{II}) \quad (\text{C.15})$$

Nous pouvons donc identifier la fonction d'onde écrite sous la forme

$$\psi_{II}(\mathbf{r}) = \psi_{II}^i(\mathbf{r}) + \psi_{II}^d(\mathbf{r}) \quad (\text{C.16})$$

avec les expressions C.5 et C.10 respectivement. Ceci nous permet de relier l'onde "incidente" sur l'atome j (expressions C.12 et C.13) aux ondes "diffusées" par tous les potentiels sphériques des autres atomes $j' \neq j$ et par les potentiels interatomiques sphériques

de la molécule et à l'onde "diffusée" par le potentiel extramoléculaire (Eq. C.5 et C.10). Ainsi, il est possible d'exprimer les coefficients B_L^j en fonction des coefficients A_L^j et A_L^0 .

On obtient alors les équations linéaires homogènes (pour plus de détail, voir Ref. [99])

$$\sum_{j'} \sum_{L'} [T^{-1}(E)]_{LL'}^{jj'} A_{L'}^{j'} - \sum_{L'} S_{LL'}^{j0}(E) A_{L'}^0 = 0 \quad (C.17)$$

$$\sum_{j'} \sum_{L'} S_{LL'}^{0j'}(E) A_{L'}^{j'} - \sum_{L'} \delta_{LL'} [t_l^0(E)]^{-1} A_{L'}^0 = 0 \quad (C.18)$$

où

$$S_{LL'}^{j0}(E) = 4\pi(-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}(L; L') \times i_{l''}(\kappa R_{j0}) Y_{L''}(R_{j0}), \quad E < \bar{V}_{II} \quad (C.19)$$

$$S_{LL'}^{j0}(E) = 4\pi i^{l-l'} \sum_{L''} i^{-l''} I_{L''}(L; L') \times j_{l''}(\kappa R_{j0}) Y_{L''}(R_{j0}), \quad E > \bar{V}_{II} \quad (C.20)$$

$$[T^{-1}(E)]_{LL'}^{jj'} = \delta_{jj'} \delta_{LL'} [t_l^j(E)]^{-1} - G_{LL'}^{jj'}(E) \quad (C.21)$$

$$t_l^j(E) = - \frac{[i_l(\kappa b_j), R_l^j(E; b_j)]}{[k_l^{(1)}(\kappa b_j), R_l^j(E; b_j)]}, \quad E < \bar{V}_{II} \quad (C.22)$$

$$t_l^j(E) = - \frac{[j_l(\kappa b_j), R_l^j(E; b_j)]}{[n_l(\kappa b_j), R_l^j(E; b_j)]}, \quad E > \bar{V}_{II} \quad (C.23)$$

$$t_l^0(E) = - \frac{[k_l^{(1)}(\kappa b_0), R_l^0(E; b_0)]}{[i_l(\kappa b_0), R_l^0(E; b_0)]}, \quad E < \bar{V}_{II} \quad (C.24)$$

$$t_l^0(E) = - \frac{[n_l(\kappa b_0), R_l^0(E; b_0)]}{[j_l(\kappa b_0), R_l^0(E; b_0)]}, \quad E > \bar{V}_{II} \quad (C.25)$$

dans lesquelles les coefficients de Gaunt sont:

$$G_{LL'}^{jj'}(E) = (1 - \delta_{jj'}) 4\pi(-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}(L; L') \times k_{l''}^{(1)}(\kappa R_{jj'}) Y_{L''}(R_{jj'}), \quad E < \bar{V}_{II} \quad (C.26)$$

$$G_{LL'}^{jj'}(E) = (1 - \delta_{jj'}) 4\pi i^{l-l'} \sum_{L''} i^{-l''} I_{L''}(L; L') \times n_{l''}(\kappa R_{jj'}) Y_{L''}(R_{jj'}), \quad E > \bar{V}_{II} \quad (C.27)$$

avec

$$I_{L''}(L; L') = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta Y_{L''}(\theta, \phi) Y_L(\theta, \phi) Y_{L'}(\theta, \phi) \quad (C.28)$$

Les intégrales $I_{L''}(L; L')$ sont différentes de zéro uniquement lorsque les indices l, l', l'' répondent aux deux conditions suivantes :

$$|l - l'| \leq l'' \leq l + l' \quad (C.29)$$

$$l'' + l + l' = \text{entier pair} \quad (C.30)$$

Enfin, pour les quantités t , la notation entre crochet représente un Wronskien

$$[F(x), G(x)] = F(x) \frac{dG(x)}{dx} - G(x) \frac{dF(x)}{dx} \quad (C.31)$$

Les expressions C.17 et C.18 constituent les équations séculaires de la méthode SCF- $X\alpha$ en onde diffuse. Les énergies des orbitales moléculaires correspondent aux zéros du déterminant de la matrice

$$\begin{bmatrix} [T^{-1}(E)]_{LL'}^{jj'} & -S_{LL'}^{j0}(E) \\ S_{LL'}^{0j'} & -\delta_{LL'}[t_l^0(E)]^{-1} \end{bmatrix} \quad (\text{C.32})$$

Parce que les harmoniques sphériques réelles sont utilisées d'un bout à l'autre et étant donné les conditions C.29 et C.30, les éléments de matrice sont réels et symétriques. Par exemple, pour $E > \bar{V}_{II}$,

$$[T^{-1}(E)]_{L'L}^{j'j} = [T^{-1}(E)]_{LL'}^{jj'} = [T^{-1}(E)]_{LL'}^{jj'*} \quad (\text{C.33})$$

$$G_{L'L}^{j'j}(E) = G_{LL'}^{jj'}(E) = G_{LL'}^{jj'*}(E) \quad (\text{C.34})$$

$$S_{L'L}^{0j}(E) = S_{LL'}^{j0}(E) = S_{LL'}^{j0*}(E) \quad (\text{C.35})$$

Pour effectuer les intégrations numériques de la partie radiale de l'équation de Schrödinger comme une fonction de E et de l , nous pouvons utiliser la méthode de Numerov [268]. En ce qui concerne l'évaluation des fonctions de Bessel sphériques et des harmoniques sphériques, il existe des programmes standards prévus à cet effet. Il n'y a pas ici d'intégrales de type multacentrique à calculer comme on en rencontre dans les méthodes LCAO. Quant aux intégrales C.28, elles sont facilement calculées directement ou à l'aide de produits de coefficients de Clebsch-Gordon.

Puisque l'énergie E est un paramètre intervenant dans tous les éléments de matrice, ces derniers doivent être calculés dans un intervalle d'énergie encadrant chaque valeur propre d'orbitale et le déterminant de la matrice C.32 interpolé pour le rendre nul. On peut débiter avec des fonctions d'onde d'essai constituées d'une ou deux ondes partielles jusqu'à ce qu'un accroissement de la taille du déterminant ne produise plus de changement significatif pour les énergies orbitales. En général, deux ou trois ondes partielles ($l = 0, 1, 2$) par atome sont suffisantes pour la plupart des molécules polyatomiques (incluant celles avec des métaux de transition) pour obtenir une convergence sur les énergies orbitales de ± 0.001 Ry [99]. En plus d'une convergence rapide, la taille du déterminant séculaire C.32 pour une molécule donnée est beaucoup plus faible que dans les méthodes LCAO, qui dépendent d'une convergence analytique plus lente due à l'utilisation de bases d'orbitales atomiques.

En outre, la matrice C.32 peut être partiellement factorisée en utilisant toute symétrie de la molécule. Au lieu de développer les fonctions d'onde C.1, C.3 et C.5 en harmoniques sphériques ordinaires, nous pouvons les exprimer par une combinaison linéaire

$$K_{ln}^{\Gamma j}(\tau) = \sum_m C_{lnm}^{\Gamma j} Y_{lm}(\tau) \quad (\text{C.36})$$

d'harmoniques sphériques constituant une base de la représentation irréductible Γ du groupe de symétrie approprié. L'indice n indique qu'une valeur particulière de l peut intervenir plusieurs fois dans une représentation irréductible donnée. Les coefficients $C_{lnm}^{\Gamma j}$ qui peuvent être produits grâce aux opérateurs de projection du groupe conduisent aux éléments de matrice S et G symétrisés. Dans le cas d'une molécule symétrique comme

celle de la Figure 1.2, la forme symétrisée des éléments de matrice C.26 qui lient les atomes ligands est

$$G_{ln;l'n'}^{symm} = \sum_j \sum_{j'} \sum_m \sum_{m'} C_{lnm}^{\Gamma_j} G_{lm;l'm'}^{jj'} C_{l'n'm'}^{\Gamma_{j'}} \quad (\text{C.37})$$

Les indices j et j' correspondent aux atomes ligands équivalents.

Annexe D

Autres méthodes LCAO

D.1 La méthode DVM-LSD

La méthode variationnelle discrète (DVM) a été introduite par Ellis et Painter {[269]-[271]}. D'une manière générale, on sélectionne un ensemble discret de points échantillons dans l'espace de configuration, on définit une fonctionnelle erreur reliées aux solutions approximatives de 1.72 et on minimise cette fonctionnelle sur tous les points échantillons en faisant varier les paramètres appropriés dans la fonction d'essai. Ellis et Painter ont utilisé des fonctions variationnelles linéaires

$$\psi_i = \sum_{j=1}^n \chi_j C_{ji}$$

et ont minimisé la moyenne des fonctions erreurs

$$\begin{aligned} \Delta_{ij} &= \langle \psi_i | \hat{h} - \epsilon | \psi_j \rangle \\ &= \sum_k w(r_k) \psi_i^*(r_k) (\hat{h} - \epsilon) \psi_j(r_k) \end{aligned}$$

où $w(r)$ est une fonction de pondération positive et la sommation se fait sur l'ensemble discret des points échantillons r_k . Cela nous conduit à l'équation séculaire familière

$$Hc = \epsilon Sc \tag{D.1}$$

Cependant, les éléments des matrices H et S ne sont pas des intégrales. A la place, nous avons

$$H_{ij} = \sum_k w(r_k) \chi_i^*(r_k) \hat{h} \chi_j(r_k) \tag{D.2}$$

$$S_{ij} = \sum_k w(r_k) \chi_i^*(r_k) \chi_j(r_k) \tag{D.3}$$

Ellis et Painter ont montré [269] la correspondance avec les méthodes d'énergie locale de Frost et al. [272] et de Harriss et Carlson [273, 274]. Bien que la méthode variationnelle

discrète ne requiert pas le fait que les sommations sur les points soient des approximations des intégrales, il y a évidemment un rapport avec les méthodes d'intégration numérique. En fait, la convergence des sommations avec un nombre croissant de points échantillons vers les intégrales signifierait également la convergence des valeurs propres vers celles de Rayleigh-Ritz [269], lesquelles correspondent à une limite supérieure des valeurs propres exactes.

En résumé, les avantages les plus importants de cette méthode sont :

- (1) Il n'y a pas de restrictions sur la forme des fonctions de base utilisées. Les fonctions S.T.O. (Slater Type Orbitals) ne prennent pas plus de temps que des fonctions G.T.O. (Gaussian Type Orbitals) ou que des fonctions sous forme tabulées.
- (2) Le nombre d'éléments de matrice qui doivent être calculés et conservés est proportionnel à n^2 au lieu de n^4 , n étant le nombre de fonctions de base.

D.2 La méthode LMTO

La méthode LMTO [275] (Linear Muffin-Tin Orbital) utilise, comme la méthode en ondes diffuse, une base d'ondes partielles. Cependant, elle possède deux avantages par rapport à la méthode SW- $X\alpha$. Premièrement, l'énergie est indépendante de la base, construite essentiellement en développant les solutions $\Phi_i(r_i, \epsilon)$ de l'équation radiale pour chaque sphère atomique en série de Taylor par rapport à une énergie de référence ϵ_i . Deuxièmement, la méthode donne une solution variationnelle du problème des valeurs propres pour un potentiel non muffin-tin. Ce point est essentiel pour des calculs d'énergie puisque l'approximation de Muffin-tin conduit à des courbes d'énergie sans aucun sens physique pour des systèmes à couche ouverte [276, 277].

Les fonctions de base sont des orbitales de muffin-tin $\chi_L^i(\kappa, \vec{r}_i)$; $\vec{r}_i \equiv \vec{r} - \vec{r}_i^0$, associées aux cellules i (de centre \vec{r}_i^0) qui occupent tout l'espace. L représente la combinaison des indices d'onde partielle (l, m) . Un exemple de la division de l'espace en cellule, pour une molécule diatomique, est représenté sur la Figure D.1. Chaque noyau est le centre d'une cellule et il y a une troisième cellule comprenant tout l'espace en dehors des deux cellules atomiques. Les orbitales de muffin-tin (MTO) sont construites à partir d'un potentiel de symétrie sphérique dans chaque cellule et contiennent un paramètre arbitraire κ . Si $\kappa^2 < 0$, les orbitales χ_L^i décroissent exponentiellement à grande distance du centre \vec{r}_i^0 , alors que si $\kappa^2 > 0$ elles s'étendent d'un bout à l'autre du cluster.

Pour une valeur donnée de κ , les meilleures solutions de 1.72 de la forme

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{Li} C_{Li}^n \chi_L^i(\kappa, \vec{r}_i) \quad (D.4)$$

et les valeurs propres $\epsilon_n(\kappa)$ correspondantes sont obtenues en diagonalisant la matrice

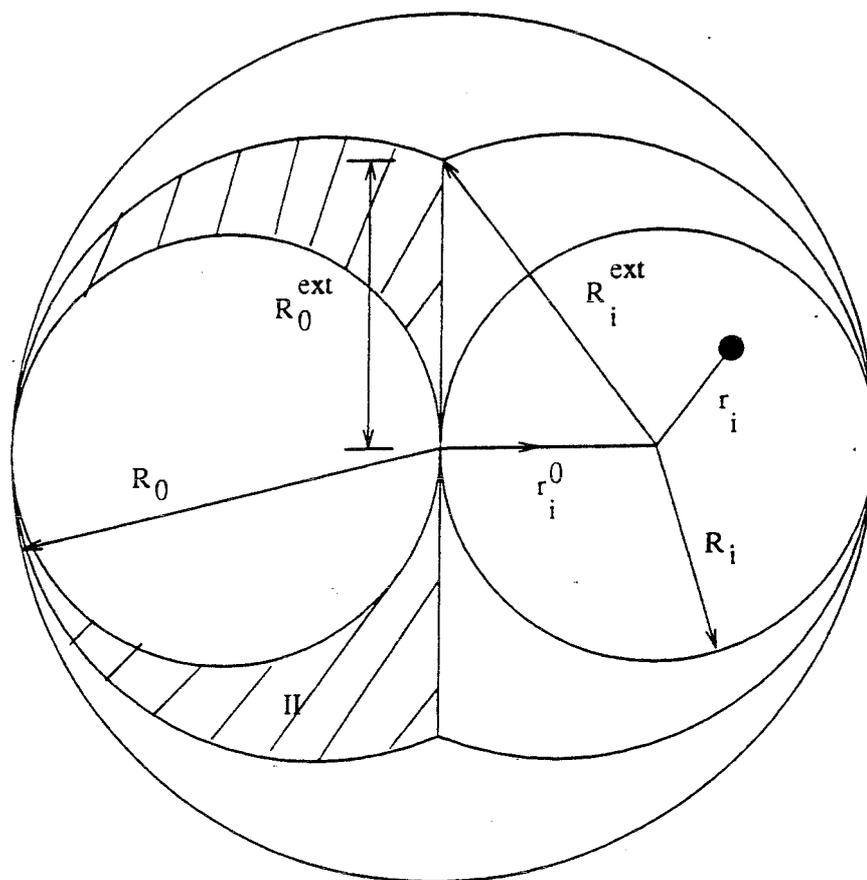


Figure D.1: Choix des cellules pour une molécule diatomique dans la méthode LMTO
 R_i et R_i^{ext} sont respectivement le rayon de muffin-tin et le rayon externe, et \vec{r}_i^0 est le centre de la $i^{\text{ème}}$ cellule. La région II est la partie de la cellule en dehors de la sphère de muffin-tin (partie hachurée). Les cellules ont une symétrie cylindrique par rapport à l'axe moléculaire.

séculaire LMTO

$$M_{LL'}^{ij} \equiv \langle \chi_L^i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff}(\vec{r}) - \epsilon | \chi_{L'}^j \rangle \quad (D.5)$$

Bien que la composante sphérique du potentiel soit utilisée pour construire la base MTO, les éléments de matrice D.5 sont évalués en utilisant le potentiel complet tridimensionnel. La seule approximation dans la résolution de 1.72 est donc le manque d'achèvement de la base.

Les meilleures estimations des fonctions propres et des valeurs propres sont produites en faisant varier κ et en déterminant le minimum de $\epsilon_n(\kappa)$. Il a été montré [278] que cette procédure fournit essentiellement les valeurs propres exactes pour un potentiel de muffin-tin. Cependant, dans un calcul d'énergie totale, il est particulièrement gênant que chaque valeur propre ϵ_n ait sa propre valeur κ . Pour simplifier le calcul de la densité de charge et pour réduire le nombre de valeurs à stocker, on peut résoudre 1.72 pour une seule valeur de κ et utiliser la variation de κ pour minimiser l'énergie totale [279].

Une fois que l'on a les valeurs propres et les vecteurs propres de D.5, on calcule la nouvelle densité et le nouveau potentiel effectif et on itère la procédure jusqu'à convergence. On répète cela pour plusieurs valeurs de κ et une interpolation nous donne la meilleure estimation de l'énergie totale que l'on peut obtenir en utilisant des fonctions de base MTO.

D.3 La méthode NUMOL

Cette méthode est utilisée par Becke dans le logiciel Numol [91]. On divise ici, comme dans la précédente méthode, la molécule en cellules atomiques avec des fonctions ponctuelles $w_n(\mathbf{r})$ appliquées à la densité

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n \rho^{(n)}(\mathbf{r}) = \sum_n \rho(\mathbf{r}) w_n(\mathbf{r}) \quad (D.6)$$

On choisit les poids de manière à ce que chaque cellule n contienne une seule "cusp condition". On définit une grille de points avec N_{radial} couches sphériques, contenant chacune $N_{\text{angulaire}}$ points et leurs poids associés.

Pour trouver les orbitales approximatives Φ et leurs valeurs propres e telles qu'on ait les orbitales correctes $\psi = \Phi + \Delta\Phi$, on réécrit les équations de Kohn-Sham comme suit:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2(\Delta\Phi) + (V - e - \Delta e)\Delta\Phi = \Delta e\Phi - R \quad (D.7)$$

$$R = -\frac{1}{2}\nabla^2\Phi + (V - e)\Phi \quad (D.8)$$

où V est le potentiel effectif. Avec une estimation grossière de Δe et en remplaçant V par sa moyenne sphérique, ces équations deviennent :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2[\Delta\Phi^{(n)}] + [V_{sph}^{(n)} - e - \Delta e]\Delta\Phi^{(n)} = w_n(\Delta e\Phi - R) \quad (D.9)$$

On résout cette dernière équation pour la cellule n , ce qui nous permet d'obtenir $\Delta\Phi^{(n)}$ décomposée en harmoniques sphériques.

Puis, on combine les $\Delta\Phi^{(n)}$ en $\Delta\Phi$ moléculaire en utilisant une interpolation cubique de spline. Puisque ce n'est qu'une approximation, on l'utilise comme un paramètre variationnel dans le calcul de l'estimation de la nouvelle orbitale Φ_{new}

$$\Phi_{new} = a\Phi + b\Delta\Phi \quad (\text{D.10})$$

et on itère jusqu'à ce que le terme résiduel R soit suffisamment petit.

D.4 La méthode DMol

La méthode DMol [90] utilise pour les orbitales atomiques χ_μ des bases numériques. La partie angulaire de chaque fonction est l'harmonique sphérique appropriée, $Y_{lm}(\theta, \phi)$. La partie radiale, $F(r)$, est obtenue en résolvant les équations atomiques LSD numériquement.

Le calcul des éléments $H_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$ se fait avec les mêmes expressions que dans la méthode DVM (Eq. D.2 et D.3). L'évaluation du potentiel d'échange-corrélation v_{xc} et de l'énergie d'échange-corrélation ϵ_{xc} se fait numériquement puisque la densité de charge $\rho(r)$ est calculée de manière numérique du fait de la nature des bases d'orbitales atomiques. Quant au potentiel Coulombien, il est calculé en résolvant l'équation de Poisson pour la densité de charge :

$$-\nabla^2 v_c(r) = 4\pi e^2 \rho(r) \quad (\text{D.11})$$

en utilisant une forme analytique de la densité de charge $\rho(r)$ obtenue en la partageant en densités atomiques qui sont elles-mêmes séparées en composants multipolaires.

Annexe E

Fichiers de données et de résultats pour MSXAS

L'entrée des données est constituée de trois sections. La première consiste en un ensemble de paramètres entrés grâce à l'utilisation d'une namelist &job. Cela permet à l'utilisateur de sélectionner quel type de calcul sera effectué: par exemple, utiliser un potentiel réel ou complexe, etc. La deuxième section est celle des coordonnées. Les coordonnées cartésiennes des atomes sont entrées ici mais aussi les rayons de muffin-tin quand cela est nécessaire. Finalement, la dernière section permet de donner les chemins de diffusion à inclure dans le calcul du spectre EXAFS utilisant l'approche de la diffusion multiple.

==== SECTION MOT-CLE====

La première section est une namelist contenant tous les paramètres nécessaires pour définir le type de calcul à effectuer et les principales options du programme. La plupart de ces variables ont des valeurs par défaut et si ces valeurs doivent être utilisées, il n'est pas nécessaire de les déclarer dans la namelist. Le nom de la namelist est &job et est définie par:

```
namelist/job/xanes,exafs,edge,phases,norman,absorber,coor,  
emin,emax,delta,gamma,eftri,cip,dw,  
lmax,nitvls,klm,lnchk,graph
```

La signification et les différentes valeurs possibles des variables sont données à la suite avec leur valeur par défaut entre parenthèses:

exafs (.false.), .true.
xanes (.false.), .true. option non disponible

Détermine si un spectre xanes/exafs doit être calculé pendant cette exécution. Si vous désirez juste calculé le potentiel (pour tester par exemple si les rayons de muffin-tin sont convenables pour ce système), utilisez .false. pour les deux variables.

edge ('k '), 'l1','l2','l3','m1','m2','m3','m4','m5'.

Seuil à considérer. Le spectre des deux états finals $l+1$ et $l-1$ sera calculé.

phases ('xalph'), 'dhrel', 'dhcmp', 'hdrel', 'hedin', 'rdpha', 'rdpot'

Détermine le type de déphasages atomiques à utiliser et comment obtenir l'ensemble des valeurs.

Trois possibilités existent:

1) Evaluer un potentiel moléculaire pour le système courant et calculer les déphasages correspondants. Le potentiel peut être soit le potentiel $X\alpha$ (xalph) ou un potentiel dépendant en énergie: dirac-hara réel ou complexe (dhrel,dhcmp), Hedin-Lundqvist (hdrel,hedin). Le potentiel est calculé à la fois pour l'état fondamental (pour déterminer la fonction d'onde de l'état initial) et pour l'état excité dont la configuration électronique est obtenue dans l'approximation $Z+1$. Les déphasages de l'état final sont alors calculés et écrits dans un fichier nommé phases.dat. Les coefficients exdl0 de l'atome central sont écrits dans le

fichier `exdl0.dat`.

2) Lire les déphasages à partir du fichier `phases.dat` et les facteurs `exdl0` de l'atome central à partir du fichier `exdl0.dat` obtenus dans un calcul précédent (option `'rdpha'`). Cela peut être utile, par exemple, lorsque vous voulez effectuer une série de calculs avec des coordonnées atomiques légèrement différentes de manière à ce que les déphasages atomiques puissent être considérés comme identiques.

3) Lire le potentiel moléculaire à partir du fichier d'unité 2 (option `'rdpot'`). Cette option est seulement disponible pour le potentiel $X\alpha$ et peut être utilisé pour calculer les déphasages atomiques à partir d'un potentiel moléculaire issu d'un calcul SCF.

norman (`'stdcrm'`), (`'stdfac'`), (`'scaled'`), (`'extrad'`)

Utilisée seulement si le potentiel est calculé pendant l'exécution. Elle est utilisée pour définir un ensemble de rayons de muffin-tin qui peuvent être calculés par le programme (rayons de Norman multiplié par un facteur d'échelle) ou directement entrés par l'utilisateur. Les options sont:

`'stdcrm'` $R_i = R_{ij} / (1 + R_{nj} / R_{ni})$ où R_i est le rayon de muffin-tin pour l'atome au site i , R_{ij} la distance entre les sites i et j et R_{ni} le rayon de Norman (sphère contenant une charge égale à Z_i) pour l'atome i . C'est l'option par défaut.

`'stdfac'` Rayons de Norman multiplié par un facteur de 0.8

`'scaled'` " " multiplié par des facteurs définis par l'utilisateur

`'extrad'` Rayons définis par l'utilisateur

Pour l'entrée des facteurs d'échelle ou des rayons, voir la SECTION COORDONNEE.

ovlpfac (0.0), réel

Facteur de recouvrement (en %) utilisé seulement quand l'option par défaut pour `norman` est choisie. Dans ce cas, $R_i = R_{i0} * (1 + \text{ovlpfac})$

absorber (1),n

Numéro de l'atome absorbeur dans la section coordonnée.

coor ('angs'), 'au '

Unités utilisées dans la section coordonnées atomiques.

emin (0.0), réel

emax (40.0), réel

delta (0.05), réel

Les calculs des déphasages sont faits entre les énergies emin et emax par pas de delta Rydbergs au début (une échelle logarithmique est utilisée de toute façon). Ne pas l'utiliser si vous lisez les déphasages à partir d'un fichier externe (option phases='rdpha').

gamma (0.0), réel

Potentiel imaginaire constant (utilisé avec les potentiels complexes) pour prendre en compte le temps de vie du trou et des effets liés à la résolution expérimentale.

eftri (0.0, déterminé par le programme), réel

Niveau de Fermi de référence pour calculer les énergies cinétiques du photoélectron quand on utilise les potentiels Dirac-Hara ou Hedin-Lundqvist. La valeur par défaut est calculée dans le programme en utilisant l'approximation densité locale.

cip réel (pas de valeur par défaut)

Potentiel d'ionisation de coeur de l'atome absorbeur (voir X-ray Data Booklet, J. Kirz et al, p. 2-6 to 2-11, par exemple).

dw (0.d0), réel

Facteur de Debye-Waller. Ce facteur prend en compte

le désordre thermique et est rigoureusement valable pour les signaux χ_2 . Dans le programme, il affecte tous les chemins calculés. Si vous voulez utiliser un facteur DW différent pour chaque chemin, il faut calculer les signaux avec différentes exécutions (conserver les fichiers de déphasages et exécuter à nouveau le programme différents chemins et différents facteurs DW, par exemple).

lmax (0, déterminé par le programme), entier

Valeur maximum de l dans l'état final (les matrices t atomiques sont calculées pour tout l inférieur ou égal à l_{\max}). Habituellement, il est estimé d'après la relation $k^*R = l_{\max} + 1$, où k correspond à l'énergie maximum et R au rayon de muffin-tin de l'atome absorbeur. Si $l_{\max}=0$, il est calculé par le programme (voir l'option `klim`).

nitvls (0), entier

Nombre de points interpolés entre deux points en k dans le calcul de χ_n . La valeur maximale est 5. Par défaut, il n'y a pas d'interpolation de faite (0).

klim (.true.), .false.

Utilisation de la dépendance de l_{\max} en énergie. Quand `klim` est .false., le programme calcule les contributions χ_n en utilisant la valeur courante de l_{\max} pour toutes les énergies. La valeur .true. utilise la relation $k^*R=l_{\max}+1$ et améliore donc la rapidité du calcul: c'est l'option recommandée et la valeur par défaut.

lnchk (.true.), .false.

Quand `lnchk` est .true., la linéarité d'un ensemble d'atome est testée dans les routines `oi...o` pour le calcul des χ_n . Dans ce cas, un algorithme adapté et plus rapide est utilisé. La valeur par défaut est recommandée.

graph ('no')

Non disponible dans cette version

==== SECTION TITRE ====

Un titre pour l'exécution: nombre de ligne illimitée et terminé par une ligne blanche.

==== SECTION COORDONNEE ====

Les coordonnées atomiques sont entrées en format libre, un atome par ligne, avec:

nz, x, y, z, rad

où :

nz = numéro atomique de l'atome
x,y,z = coordonnées (unités définies par la variable 'coor' de la namelist)
rad est le rayon de muffin-tin (si la variable norman='extrad')
ou le facteur d'échelle pour le rayon de Norman (si
norman='scaled'). Autrement, cette valeur est ignorée.

Pour finir la section coordonnée, une ligne blanche (ou mieux, une ligne avec $nz = 0$
 $x,y,z,rad = 0.0$) doit être présente.

==== SECTION CHEMIN ====

Lit les caractéristiques des chemins de diffusion, une ligne par chemin avec:

order, atom(o), atom(i),..., ndeg

où:

order = ordre du chemin (2,3,4,...)
atom(o) = identificateur de l'atome absorbeur
atom(i) = identificateur des diffuseurs
ndeg = nombre de chemins équivalents

Le format correspond à des entiers séparés par n'importe quel caractère. L'identificateur pour l'atome est le numéro de séquence dans la liste d'entrée.

==== Fichier de donnée ====

..... Exemple

```
&job
exafs=.t.,
emin=0.5,
emax=20.0,
delta=0.1,
phases='xalph'
&end
Fe-C-O SS and MS calculation using an Xa potential
— Standard scaled Norman radii —

26      0.      0.      0.
6       0.      0.      1.88
8       0.      0.      3.02
0       0.      0.      0.
x2:  1  2  ndeg=1
x2:  1  3  ndeg=1
x3:  1  2  3  ndeg=2
x4:  1  2  3  2  ndeg=1
      ( blank card )
```

==== Fichier de résultat ====

(pages suivantes)


```

lmax = 11 on center = 3
number of centers= 3
starting potentials and/or charge densities written to file 13
symmetry information generated internally
symmetry information written to file 14

```

```
fermi level = -.34072
```

```

generating t_1 (for030) and atomic cross section (for050)
** end calphas ** elapsed time 11.100 seconds
** phase-shifts read for 3 atoms
** lmax, mke = 11 31
** inphas ** elapsed time .150 seconds **
generating multiple scattering path signals
** k-limits on **

```

```
) ) ) ) new path ) ) ) )
```

```
-- enter oio --
```

```

-----
Edge: k          Final l: 1          Order: 2th
Path:  1  2  1
R= 3.7600A      ndeg = 1            dw= .000
-----

```

k(A**-1)	e(ev)	amplitude	phase	xn
1.336	6.803	.1793	3.7744	-.1571963
1.471	8.244	.1656	3.7537	-.1129470
1.607	9.837	.1524	3.7165	-.0633968
1.745	11.600	.1399	3.6631	-.0143476
1.886	13.549	.1283	3.5941	.0292646
2.030	15.705	.1176	3.5100	.0635531
2.179	18.089	.1078	3.4113	.0858036
2.332	20.725	.0986	3.2990	.0945854
2.491	23.641	.0902	3.1740	.0898546
2.656	26.866	.0824	3.0374	.0730515
2.826	30.432	.0751	2.8908	.0471439
3.004	34.376	.0682	2.7359	.0165581
3.189	38.738	.0617	2.5750	-.0131282
3.381	43.562	.0554	2.4105	-.0358907
3.583	48.897	.0494	2.2453	-.0465115
3.793	54.797	.0435	2.0824	-.0423772
4.012	61.322	.0376	1.9247	-.0253661
4.241	68.538	.0319	1.7747	-.0026333
4.482	76.518	.0263	1.6332	.0154140
4.733	85.343	.0209	1.4991	.0205877
4.996	95.104	.0160	1.3667	.0129278
5.272	105.898	.0116	1.2230	.0010967
5.561	117.836	.0079	1.0399	-.0054771
5.865	131.038	.0051	.7587	-.0051450
6.183	145.638	.0035	.2941	-.0026787
6.517	161.786	.0032	-.2750	-.0006672
6.867	179.643	.0035	-.6828	.0021719
7.234	199.392	.0040	-.9176	.0039622
7.620	221.233	.0044	-1.0691	.0004265

```
8.026 245.387 .0045 -1.1903 -.0043448
8.451 272.100 .0044 -1.3073 -.0017444
```

```
-- end oio -- elapsed time = .050 seconds
```

```
) ) ) ) new path ) ) ) )
```

```
-- enter oio --
```

```
-----
Edge: k      Final l: 1      Order: 2th
Path: 1 3 1
R= 6.0400A   ndeg = 1       dw= .000
-----
```

k(A**-1)	e(ev)	amplitude	phase	xn
1.336	6.803	.0435	4.3562	-.0377987
1.471	8.244	.0414	4.2825	-.0413894
1.607	9.837	.0395	4.2006	-.0355874
1.745	11.600	.0377	4.1100	-.0213412
1.886	13.549	.0359	4.0099	-.0020515
2.030	15.705	.0342	3.9002	.0168651
2.179	18.089	.0326	3.7807	.0293018
2.332	20.725	.0310	3.6517	.0305498
2.491	23.641	.0296	3.5138	.0195925
2.656	26.866	.0281	3.3678	.0005942
2.826	30.432	.0267	3.2152	-.0176709
3.004	34.376	.0253	3.0577	-.0253029
3.189	38.738	.0240	2.8976	-.0171068
3.381	43.562	.0226	2.7374	.0021972
3.583	48.897	.0212	2.5803	.0183884
3.793	54.797	.0198	2.4297	.0173816
4.012	61.322	.0182	2.2886	-.0002515
4.241	68.538	.0165	2.1597	-.0152860
4.482	76.518	.0147	2.0443	-.0095985
4.733	85.343	.0128	1.9415	.0075118
4.996	95.104	.0109	1.8476	.0096828
5.272	105.898	.0090	1.7557	-.0035575
5.561	117.836	.0072	1.6552	-.0065918
5.865	131.038	.0056	1.5300	.0026189
6.183	145.638	.0043	1.3567	.0035179
6.517	161.786	.0032	1.1031	-.0021550
6.867	179.643	.0025	.7422	-.0016354
7.234	199.392	.0022	.3057	.0018776
7.620	221.233	.0022	-.1023	.0005255
8.026	245.387	.0022	-.4188	-.0021494
8.451	272.100	.0022	-.6538	.0018585

```
-- end oio -- elapsed time = .033 seconds
```

```
) ) ) ) new path ) ) ) )
```

```
-- enter oijo --
```

>> linear system <<

Edge: k Final l: 1 Order: 3th
Path: 1 2 3 1
R= 6.0400A ndeg = 2 dw= .000

k(A**-1)	e(ev)	amplitude	phase	xn
1.336	6.803	.2454	.6144	.1077090
1.471	8.244	.2138	.5504	.1719848
1.607	9.837	.1871	.4678	.1852284
1.745	11.600	.1646	.3677	.1535930
1.886	13.549	.1455	.2509	.0909011
2.030	15.705	.1294	.1181	.0161197
2.179	18.089	.1156	-.0298	-.0500991
2.332	20.725	.1037	-.1922	-.0898750
2.491	23.641	.0935	-.3681	-.0929924
2.656	26.866	.0847	-.5562	-.0609390
2.826	30.432	.0769	-.7553	-.0081663
3.004	34.376	.0701	-.9633	.0413856
3.189	38.738	.0642	-1.1778	.0633676
3.381	43.562	.0588	-1.3956	.0458775
3.583	48.897	.0541	-1.6126	.0001527
3.793	54.797	.0497	-1.8240	-.0405161
4.012	61.322	.0455	-2.0247	-.0416850
4.241	68.538	.0414	-2.2098	-.0019202
4.482	76.518	.0371	-2.3763	.0339202
4.733	85.343	.0326	-2.5247	.0209927
4.996	95.104	.0279	-2.6601	-.0175624
5.272	105.898	.0232	-2.7932	-.0195498
5.561	117.836	.0188	-2.9404	.0095224
5.865	131.038	.0149	-3.1233	.0127503
6.183	145.638	.0118	-3.3668	-.0065709
6.517	161.786	.0097	-3.6875	-.0076590
6.867	179.643	.0086	-4.0680	.0059243
7.234	199.392	.0083	-4.4509	.0046079
7.620	221.233	.0084	-4.7875	-.0081691
8.026	245.387	.0084	-5.0690	.0027299
8.451	272.100	.0081	-5.3081	.0040776

-- end oijo -- elapsed time = .333 seconds

)))) new path))))

-- enter oijio --

>> linear system <<

Edge: k Final l: 1 Order: 4th
Path: 1 2 3 2 1
R= 6.0400A ndeg = 1 dw= .000

k(A**-1)	e(ev)	amplitude	phase	xn
1.336	6.803	.3041	3.1029	.0600173
1.471	8.244	.2459	3.0457	-.0699068

1.607	9.837	.2003	2.9608	-.1407991
1.745	11.600	.1645	2.8504	-.1575605
1.886	13.549	.1364	2.7165	-.1330640
2.030	15.705	.1141	2.5607	-.0837172
2.179	18.089	.0963	2.3842	-.0265358
2.332	20.725	.0820	2.1883	.0232013
2.491	23.641	.0704	1.9741	.0541278
2.656	26.866	.0609	1.7429	.0607302
2.826	30.432	.0531	1.4962	.0445951
3.004	34.376	.0467	1.2360	.0142962
3.189	38.738	.0414	.9651	-.0166973
3.381	43.562	.0370	.6873	-.0343445
3.583	48.897	.0334	.4078	-.0300962
3.793	54.797	.0303	.1332	-.0069300
4.012	61.322	.0277	-.1291	.0185975
4.241	68.538	.0252	-.3717	.0245840
4.482	76.518	.0228	-.5895	.0045682
4.733	85.343	.0202	-.7824	-.0174356
4.996	95.104	.0174	-.9568	-.0119984
5.272	105.898	.0147	-1.1273	.0090610
5.561	117.836	.0121	-1.3145	.0100590
5.865	131.038	.0099	-1.5423	-.0052214
6.183	145.638	.0084	-1.8276	-.0070917
6.517	161.786	.0075	-2.1643	.0042967
6.867	179.643	.0073	-2.5184	.0053572
7.234	199.392	.0074	-2.8538	-.0062660
7.620	221.233	.0076	-3.1568	-.0011982
8.026	245.387	.0077	-3.4310	.0070538
8.451	272.100	.0073	-3.6856	-.0065324

-- end oijio -- elapsed time = .517 seconds
 ** inpath: end of data **

Summary of the computations

total number of paths : 4
 of order 2 : 2
 of order 3 : 1
 of order 4 : 1

ev	sum all	sum x 2	sum x 3	sum x 4	sum x 5
6.803	-.0272687	-.1949950	.1077090	.0600173	
8.244	-.0522584	-.1543364	.1719848	-.0699068	
9.837	-.0545549	-.0989841	.1852284	-.1407991	
11.600	-.0396563	-.0356888	.1535930	-.1575605	
13.549	-.0149497	.0272132	.0909011	-.1330640	
15.705	.0128207	.0804182	.0161197	-.0837172	
18.089	.0384704	.1151054	-.0500991	-.0265358	
20.725	.0584615	.1251352	-.0898750	.0232013	
23.641	.0705826	.1094472	-.0929924	.0541278	
26.866	.0734369	.0736456	-.0609390	.0607302	
30.432	.0659018	.0294730	-.0081663	.0445951	
34.376	.0469370	-.0087448	.0413856	.0142962	
38.738	.0164353	-.0302350	.0633676	-.0166973	
43.562	-.0221605	-.0336935	.0458775	-.0343445	
48.897	-.0580665	-.0281231	.0001527	-.0300962	
54.797	-.0724417	-.0249956	-.0405161	-.0069300	

61.322	-.0487052	-.0256177	-.0416850	.0185975
68.538	.0047445	-.0179193	-.0019202	.0245840
76.518	.0443039	.0058155	.0339202	.0045682
85.343	.0316566	.0280995	.0209927	-.0174356
95.104	-.0069501	.0226107	-.0175624	-.0119984
105.898	-.0129496	-.0024608	-.0195498	.0090610
117.836	.0075126	-.0120689	.0095224	.0100590
131.038	.0050028	-.0025261	.0127503	-.0052214
145.638	-.0128235	.0008391	-.0065709	-.0070917
161.786	-.0061845	-.0028222	-.0076590	.0042967
179.643	.0118180	.0005365	.0059243	.0053572
199.392	.0041818	.0058399	.0046079	-.0062660
221.233	-.0084152	.0009521	-.0081691	-.0011982
245.387	.0032895	-.0064941	.0027299	.0070538
272.100	-.0023407	.0001141	.0040776	-.0065324

summary of computation for interpolated values

** msxas terminated **

Bibliographie

- [1] L.H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23:542-548, 1927.
- [2] E. Fermi. *Rend. Accad. Lincei*, 6:602-607, 1927.
- [3] E. Fermi. *Z. Phys.*, 48:73-79, 1928.
- [4] E. Fermi. *Rend. Accad. Lincei*, 7:342-346, 1928.
- [5] N.H. March. *Self-Consistent Fields in Atoms*. Pergamon, Oxford, 1975.
- [6] D.R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24:89, 1928.
- [7] V. Fock. *Z. Physik*, 61:126, 1930.
- [8] P.A.M. Dirac. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 26:376-385, 1930.
- [9] J.C. Slater. *Phys. Rev.*, 81:385, 1951.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136:B864-B871, 1964.
- [11] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Macmillan, New York, 1982.
- [12] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [13] R. Gaspar. *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.*, 3:263, 1954.
- [14] J.C. Slater. *Adv. Quantum Chem.*, 6:1, 1972.
- [15] J.C. Slater. *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*, volume 4. McGraw-Hill, New York, 1974.
- [16] U. von Barth and L. Hedin. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 5:1629, 1972.
- [17] L. Hedin and B.I. Lundqvist. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 4:2064, 1971.
- [18] S. Hara. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 22:710, 1967.
- [19] O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist. *Phys. Rev. B*, 13:4274, 1976.
- [20] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. *Can. J. Phys.*, 58:1200, 1980.
- [21] J.P. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.
- [22] D.E. Ellis. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 10:1, 1977.

- [23] A.H. MacDonald and S.H. Vosko. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 12:2977, 1979.
- [24] A.H. MacDonald. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 16:3869, 1983.
- [25] M.V. Ramana and A.K. Rajagopal. *Adv. Chem. Phys.*, 54:231, 1983.
- [26] A.K. Rajagopal. In R.M. Dreizler and J. da Providencia, editors, *Density Functional Methods in Physics*, page 159, New York, 1984. Plenum.
- [27] P. Strange, J. Staunton, and B.L. Gyorffy. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 17:3355, 1984.
- [28] P. Cortona, S. Doniach, and C. Sommers. *Phys. Rev. A*, 31:2842, 1985.
- [29] K. Schwarz. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 11:1339, 1978.
- [30] G.S. Painter and F.W. Averill. *Phys. Rev. B*, 26:1781, 1982.
- [31] A. Selmani, J.M. Sichel, and D.R. Salahub. *Surface Sci.*, 157:208, 1985.
- [32] S.H. Vosko and L. Wilk. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 7:3687, 1983.
- [33] R.O. Jones and O. Gunnarsson. *Phys. Rev. Lett.*, 55:107, 1985.
- [34] O. Gunnarsson and R.O. Jones. *Phys. Rev. B*, 31:7588, 1985.
- [35] J.R. Sabin and S.B. Trickey. *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics*, page 333. Plenum, New York, 1984.
- [36] D.C. Langreth and J.P. Perdew. *Solid State Commun.*, 17:1425, 1975.
- [37] D.C. Langreth and J.P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 15:2884, 1977.
- [38] D.C. Langreth and J.P. Perdew. *Solid State Commun.*, 31:567, 1979.
- [39] D.C. Langreth and J.P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 21:5469, 1980.
- [40] B.Y. Tong and L.J. Sham. *Phys. Rev.*, 144:1, 1966.
- [41] D.J.W. Geldart and M. Rasolt. *Phys. Rev. B*, 13:1477, 1976.
- [42] K. Schwarz. *Chem. Phys. Lett.*, 57:605, 1978.
- [43] H.B. Shore, J.H. Rose, and E. Zaremba. *Phys. Rev. B*, 15:2858, 1977.
- [44] D.E. Eastman, F.J. Himpsel, and J.A. Knapp. *Phys. Rev. Lett.*, 44:95, 1980.
- [45] J. Harris and R.O. Jones. *J. Chem. Phys.*, 68:3316, 1978.
- [46] D.R. Salahub. *Adv. Chem. Phys.*, 69:447, 1987.
- [47] V.I. Anisimov, M.I. Katsnelson, E.Z. Kurmaev, A.I. Liechtenstein, and V.A. Gubanov. *Solid State Commun.*, 40:927, 1981.
- [48] I. Lindgren. *Int. J. Quantum Chem.*, 5:411, 1971.
- [49] R.A. Heaton, J.G. Harrison, and C.C. Lin. *Solid State Commun.*, 41:827, 1982.
- [50] J.G. Harrison, R.A. Heaton, and C.C. Lin. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 16:2079, 1983.
- [51] R.A. Heaton, J.G. Harrison, and C.C. Lin. *Phys. Rev. B*, 28:5992, 1983.
- [52] J.G. Harrison. *J. Chem. Phys.*, 78:4562, 1983.

- [53] J.G. Harrison. *J. Chem. Phys.*, 79:2265, 1983.
- [54] M.R. Pederson, R.A. Heaton, and C.C. Lin. *J. Chem. Phys.*, 80:1972, 1984.
- [55] M.R. Pederson, R.A. Heaton, and C.C. Lin. *J. Chem. Phys.*, 82:2688, 1985.
- [56] O. Sinanoglu. *J. Chem. Phys.*, 36:706, 1962.
- [57] H.P. Kelley. *Phys. Rev.*, 131:684, 1963.
- [58] S. Lundqvist and C.W. Ufford. *Phys. Rev.*, 139A:1, 1965.
- [59] B.Y. Tong and L.J. Sham. *Phys. Rev.*, 144:1, 1966.
- [60] B.Y. Tong. *Phys. Rev. A*, 3:1027, 1974.
- [61] B.Y. Tong. *Phys. Rev. A*, 4:1375, 1975.
- [62] Y.S. Kim and R.G. Gordon. *J. Chem. Phys.*, 60:1842, 1974.
- [63] H. Stoll, G. Wagenblast, and H. Preuss. *Theor. Chim. Acta*, 49:67, 1978.
- [64] W.J. Schneider. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 11:2589, 1978.
- [65] G.C. Lie and E. Clementi. *J. Chem. Phys.*, 60:1275, 1974.
- [66] G.C. Lie and E. Clementi. *J. Chem. Phys.*, 60:1288, 1974.
- [67] J.M. McKelvey and A. Streitwieser. *J. Am. Chem. Soc.*, 99:7121, 1977.
- [68] H. Stoll, C.M.E. Pavlidou, and H. Preuss. *Theor. Chim. Acta*, 49:143, 1978.
- [69] H. Stoll, E. Golka, and H. Preuss. *Theor. Chim. Acta*, 55:29, 1980.
- [70] S. Baroni and E. Tuncel. *J. Chem. Phys.*, 79:6140, 1983.
- [71] S. Baroni. *J. Chem. Phys.*, 80:5703, 1984.
- [72] G. Kemister and S. Nordholm. *J. Chem. Phys.*, 83:5163, 1985.
- [73] E. Fermi and E. Amaldi. *Accad. Ital. Rome*, 6:119, 1934.
- [74] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98:1372, 1993.
- [75] C.F. von Weizsäcker. *Z. Phys.*, 96:431, 1935.
- [76] F. Herman, J.P. Van Dyke, and I.B. Ortenburger. *Phys. Rev. Lett.*, 22:807, 1969.
- [77] F. Herman, I.B. Ortenburger, and J.P. Van Dyke. *Int. J. Quantum Chem.*, S3:827, 1970.
- [78] A. Becke. *Int. J. Quantum Chem.*, 27:585, 1985.
- [79] A. Becke. *Int. J. Quantum Chem.*, 23:1915, 1983.
- [80] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 84:4524, 1986.
- [81] A.D. Becke. Proc. Coleman Symp. on Density Matrices and Density Functionals. Kingston, Ontario, August 1985.
- [82] D.C. Langreth and M.J. Mehl. *Phys. Rev. B*, 28:1809, 1983. erratum 29:2310 (1984).
- [83] J.P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 33:8822, 1986. erratum 34:7406 (1986).

- [84] D.M. Ceperley and B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566, 1980.
- [85] A. Veillard and E. Clementi. *J. Chem. Phys.*, 49:2415, 1968.
- [86] A. St-Amant and D.R. Salahub. *Chem. Phys. Lett.*, 169:387, 1990.
- [87] J.P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B*, 33:8800, 1986.
- [88] A.D. Becke. *Phys. Rev. A*, 38:3098, 1988.
- [89] Z. Zhou, P.K. Chattaraj, R.G. Parr, and C. Lee. *Theor. Chim. Acta*, 84:237, 1992.
- [90] B. Delley. *J. Chem. Phys.*, 92:508, 1990.
- [91] A.D. Becke and R.M. Dickson. *J. Chem. Phys.*, 92:3610, 1990.
- [92] J. Andzelm and E. Wimmer. *J. Chem. Phys.*, 96:1280, 1992.
- [93] E.J. Baerends, D.E. Ellis, and P. Ros. *Chem. Phys.*, 2:41, 1973.
- [94] L. Fan and T. Ziegler. *J. Chem. Phys.*, 92:3645, 1990.
- [95] C. Sosa, J. Andzelm, B.C. Elkin, E. Wimmer, K.D. Dobbs, and D.A. Dixon. *J. Phys. Chem.*, 96:6630, 1992.
- [96] L. Fan and T. Ziegler. *J. Phys. Chem.*, 96:6937, 1992.
- [97] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471, 1985.
- [98] R. Car and M. Parrinello. In A. Polian, editor, *Simple Molecular Systems at Very High Density*, page 455. Plenum, 1989.
- [99] K.H. Johnson. *Adv. Quantum Chem.*, 7:143, 1973.
- [100] D.A. Case. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 33:151, 1982.
- [101] H. Chermette. *Folia Chimica Theoretica Latina*, page 47, 1981.
- [102] H. Chermette. *New J. Chem.*, 16:1081, 1992.
- [103] A. Goursot, H. Chermette, E. Pénigault, M. Chanon, and W.L. Waltz. *Inorg. Chem.*, 23:3618, 1984.
- [104] A. Goursot, H. Chermette, W.L. Waltz, and J. Lilie. *Inorg. Chem.*, 28:2241, 1989.
- [105] J. Weber, H. Chermette, and J. Heck. *Organometall.*, 8:2544, 1989.
- [106] J.C. Slater, T.M. Wilson, and J.H. Wood. *Phys. Rev.*, 179:28, 1969.
- [107] J.C. Slater, J.B. Mann, T.M. Wilson, and J.H. Wood. *Phys. Rev.*, 184:672, 1969.
- [108] J.C. Slater and J.H. Wood. *Int. J. Quantum Chem.*, 4S:3, 1971.
- [109] J.C. Slater. In P.M. Marcus, J.F. Janak, and A.R. Williams, editors, *Computational Methods in Band Theory*, page 447, New York, 1971. Plenum Press.
- [110] J.C. Slater and K.H. Johnson. *Phys. Rev.*, B5:844, 1972.
- [111] P.-O. Löwdin. *Advan. Phys.*, 5:96, 1956.
- [112] J.C. Slater. *Phys. Rev.*, 51:846, 1937.

- [113] J.C. Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, volume 2. McGraw-Hill, New York, 1965.
- [114] J. Korryng. *Physica*, 13:392, 1947.
- [115] W. Kohn and N. Rostoker. *Phys. Rev.*, 94:1111, 1954.
- [116] C. Mehadji. Thèse, Université de Lyon, 1991.
- [117] C.R. Natoli, M. Benfatto, and S. Doniach. *Phys. Rev. A*, 34:4682, 1986.
- [118] H. Sambe and R.H. Felton. *J. Chem. Phys.*, 62:1122, 1975.
- [119] B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly, and J.R. Sabin. *J. Chem. Phys.*, 71:3396, 1979.
- [120] B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly, and J.R. Sabin. *J. Chem. Phys.*, 71:4993, 1979.
- [121] F. Herman and S. Skillman. *Atomic Structure Calculations*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1963.
- [122] M. Belli, A. Scafati, A. Bianconi, S. Mobilio, L. Palladino, A. Reale, and E. Burattini. *Solid State Commun.*, 35:355, 1980.
- [123] O. Bortolini, M. Ricci, B. Meunier, P. Friant, I. Ascone, and J. Goulon. *New Journal of Chem.*, 10:39, 1986.
- [124] D.E. Sayers, E.A. Stern, and F. Lytle. *Phys. Rev. Lett.*, 27:1204, 1971.
- [125] P. Eisenberger, B. Kincaid, S. Hunter, D.Sayers, E.A. Stern, and F. Lytle. In E.E. Koch, R. Haensel, and C. Kunz, editors, *Proceedings of the IV International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*, page 806, Oxford, 1974. Pergamon.
- [126] L.L. Foldy. *Phys. Rev.*, 67:107, 1945.
- [127] M. Lax. *Rev. Mod. Phys.*, 23:287, 1951.
- [128] H. Ekstein. *Phys. Rev.*, 87:31, 1952.
- [129] K.M. Watson. *Phys. Rev.*, 89:575, 1953.
- [130] J.L. Beeby and S.F. Edwards. *Proc. R. Soc. A*, 274:395, 1963.
- [131] K.H. Johnson. *J. Chem. Phys.*, 45:3085, 1966.
- [132] J.L. Beeby. *Proc. R. Soc. A*, 302:113, 1967.
- [133] B.L. Gyorffy and M.J. Stott. *Solid State Commun.*, 9:613, 1971.
- [134] B.L. Gyorffy and M.J. Stott. In D.J. Fabian and L.M. Watson, editors, *Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys*, page 385, New York, 1973. Academic.
- [135] P. Lloyd and P.V. Smith. *Adv. Phys.*, 21:69, 1972.
- [136] D. Dill and J.L. Dehmer. *J. Chem. Phys.*, 61:692, 1974.
- [137] J.B. Pendry. *Low Energy Electron Diffraction*. Academic, Londres, 1974.
- [138] J.S. Faulkner and G.M. Stocks. *Phys. Rev. B*, 21:3222, 1980.
- [139] F.W. Kutzler, C.R. Natoli, D.K. Misemer, S. Doniach, and K.O. Hodgson. *J. Chem. Phys.*, 73:3274, 1980.

- [140] R. Feder. *Polarized Electrons in Surface Physics*, page 125. World Scientific, Singapour, 1985.
- [141] P. Strange, H. Ebert, J.B. Staunton, and B.L. Gyorffy. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1:2959, 1989.
- [142] C.R. Natoli, M. Benfatto, C. Brouder, M.F. Ruiz-López, and D.L. Foulis. *Phys. Rev. B*, 42:1944, 1990.
- [143] W.L. Schaich. *Phys. Rev. B*, 8:4028, 1973.
- [144] L.N. Mazalov, F.Kh. Gel'mukhanov, and V.M. Chermoshentsev. *J. Struct. Chem.*, 15:975, 1974.
- [145] F.W. Lytle, D.E. Sayers, and E.A. Stern. *Phys. Rev. B*, 11:4825, 1975.
- [146] E.A. Stern, D.E. Sayers, and F.W. Lytle. *Phys. Rev. B*, 11:4836, 1975.
- [147] C.A. Ashley and S. Doniach. *Phys. Rev. B*, 11:1279, 1975.
- [148] P.A. Lee and J.B. Pendry. *Phys. Rev. B*, 11:2795, 1975.
- [149] P.A. Lee. *Phys. Rev. B*, 13:5261, 1976.
- [150] G. Beni and P.M. Platzman. *Phys. Rev. B*, 14:1514, 1976.
- [151] B.-K. Teo, P.A. Lee, A.L. Simmons, P. Eisenberger, and B. Kinkaid. *J. Am. Chem. Soc.*, 99:3854, 1977.
- [152] P.A. Lee and G. Beni. *Phys. Rev. B*, 15:2862, 1977.
- [153] B.-K. Teo and P.A. Lee. *J. Am. Chem. Soc.*, 101:2815, 1979.
- [154] G. Grosso and G. Pastori Parravicini. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 13:L919, 1980.
- [155] E.A. Stern, B.A. Bunker, and S.M. Heald. *Phys. Rev. B*, 21:5521, 1980.
- [156] D. Raoux, J. Petiau, P. Bondot, G. Calas, A. Fontaine, P. Lagarde, P. Levitz, G. Loupiau, and A. Sadoc. *Revue Phys. Appl.*, 15:1079, 1980.
- [157] B.-K. Teo. *J. Am. Chem. Soc.*, 103:3990, 1981.
- [158] J.J. Boland, S.E. Crane, and J.D. Baldeschwieler. *J. Chem. Phys.*, 77:142, 1982.
- [159] J.E. Müller and W.L. Schaich. *Phys. Rev. B*, 27:6489, 1983.
- [160] C.R. Natoli. In A. Bianconi, L. Incoccia, and S. Stipcich, editors, *EXAFS and Near Edge Structure II*, Springer Series in Chem. Phys. 27, page 43, Berlin, 1983. Springer.
- [161] M.S. Co, W.A. Hendrickson, K.O. Hodgson, and S. Doniach. *J. Am. Chem. Soc.*, 105:1144, 1983.
- [162] W.L. Schaich. *Phys. Rev. B*, 29:6513, 1984.
- [163] S.J. Gurman, N. Binstead, and I. Ross. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 17:143, 1984.
- [164] S.J. Gurman, N. Binstead, and I. Ross. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 19:1845, 1986.
- [165] J.J. Boland and J.D. Baldeschwieler. *J. Chem. Phys.*, 80:3005, 1984.

- [166] J. Barton and D.A. Shirley. *Phys. Rev. B*, 32:1892,1906, 1985.
- [167] A.G. McKale, G.S. Knapp, and S.-K. Chan. *Phys. Rev. B*, 33:841, 1986.
- [168] C.R. Natoli and M. Benfatto. *J. Physique Coll.*, 47(C8):11, 1986.
- [169] J.J. Rehr, R.C. Albers, C.R. Natoli, and E.A. Stern. *Phys. Rev. B*, 34:4350, 1986.
- [170] R.W. Strange, N.J. Blackburn, P.F. Knowles, and S.S. Hasnain. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:7157, 1987.
- [171] M.F. Ruiz-López, M. Loos, J. Goulon, M. Benfatto, and C.R. Natoli. *Chem. Phys.*, 121:419, 1988.
- [172] C. Brouder, M.F. Ruiz-López, R.F. Pettifer, M. Benfatto, and C.R. Natoli. *Phys. Rev. B*, 39:1488,1936, 1989.
- [173] M. Benfatto, C.R. Natoli, and A. Filipponi. *Phys. Rev. B*, 40:9626, 1989.
- [174] J.J. Rehr and R.C. Albers. *Phys. Rev. B*, 41:8139, 1990.
- [175] A. Filipponi, A. Di Cicco, M. Benfatto, and C.R. Natoli. *Europhys. Lett.*, 13:319, 1990.
- [176] C. Brouder and M. Hikam. *Phys. Rev. B*, 43:3809, 1991.
- [177] J.E. Müller and J.W. Wilkins. *Phys. Rev. B*, 29:4331, 1984.
- [178] J.E. Hahn, R.A. Scott, K.O. Hodgson, S. Doniach, S.R. Desjardins, and E.I. Solomon. *Chem. Phys. Lett.*, 88:595, 1982.
- [179] P.J. Durham. In A. Bianconi, L. Incoccia, and S. Stipcich, editors, *EXAFS and Near Edge Structure II*, Springer Series in Chem. Phys. 27, page 43, Berlin, 1983. Springer.
- [180] C.R. Natoli. In K.O. Hodgson, B. Hedman, and J.E. Penner-Hahn, editors, *EXAFS and Near Edge Structures III*, volume 2 of *Springer Proceedings in Physics*, page 38, Berlin, 1984. Springer.
- [181] P.J. Durham, J.B. Pendry, and C.H. Hodges. *Computer Phys. Commun.*, 25:193, 1982.
- [182] M. Benfatto, C.R. Natoli, A. Bianconi, J. Garcia, A. Marcelli, M. Fanfoni, and I. Davoli. *Phys. Rev. B*, 34:5774, 1986.
- [183] S.P. Cramer, K.O. Hodgson, E.I. Stiefel, and W.E. Newton. *J. Am. Chem. Soc.*, 100:2748, 1978.
- [184] W. Eckardt and D.B. Tran Thoai. *Solid State Commun.*, 40:939, 1981.
- [185] N. Binsted, S.L. Cook, J. Evans, G.N. Greaves, and R.J. Price. *J. Phys. (Paris)*, 47(C8):589, 1986.
- [186] N. Binsted, S.L. Cook, J. Evans, G.N. Greaves, and R.J. Price. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:3669, 1987.
- [187] R.V. Vondrinskii and L.A. Bugaev. *J. Phys. (Paris)*, 47(C8):89, 1986.
- [188] J.J. Rehr, R.C. Albers, and J. Mustre de Leon. In A. Balerna, E. Bernieri, and S. Mobilio, editors, *X-ray Synchrotron Radiation Research*, Bologne, 1990. SIF.

- [189] M.F. Ruiz-López, A. Filipponi, A. Di Cicco, T.A. Tyson, F. Bohr, M. Benfatto, and C.R. Natoli. In S.S. Hasnain, editor, *X-ray Absorption Fine Structure*, page 75, New York, 1991. Ellis-Horwood. E.S.R.F. (1992).
- [190] H. Mathis. Thèse, Université de Nancy, 1992.
- [191] S.P. Cramer, T.K. Eccles, F. Kutzler, K.O. Hodgson, and S. Doniach. *J. Am. Chem. Soc.*, 98:8059, 1976.
- [192] J. Goulon, P. Friant, C. Goulon-Ginet, A. Coutsolelos, and R. Guillard. *Chem. Phys.*, 83:367, 1983.
- [193] P. Friant. Thèse, Université de Nancy, 1986.
- [194] L. Hedin and S. Lundqvist. In H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, editors, *Solid State Physics*, volume 23, page 1, New York, 1969. Academic.
- [195] F. Bohr and M.F. Ruiz-López. *Chem. Phys.*, 156:55, 1991.
- [196] D.A. Case, B.H. Huynh, and M. Karplus. *J. Am. Chem. Soc.*, 101:4433, 1979.
- [197] J.L. Hoard. In K.M. Smith, editor, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, page 317, Amsterdam, 1975. Elsevier.
- [198] J. Goulon, M. Loos, P. Friant, and M.F. Ruiz-López. In M.A. Carrondo and G.A. Jeffrey, editors, *Chemical Crystallography with Pulsed Neutrons and Synchrotron Radiation*, pages 251–297. NATO ASI, 1987.
- [199] J. Goulon, M. Loos, I. Ascone, C. Goulon-Ginet, P. Battioni, J.P. Battioni, J.P. Mahy, D. Mansuy, and B. Meunier. In A. Bianconi and A. Congiu-Castellano, editors, *Biophysics and Synchrotron Radiation*, volume 2 of *Springer Series in Biophysics*, pages 191–200, Berlin, 1987. Springer.
- [200] H. Kung. In B. Delmon and J.T. Yates, editors, *Stud. in Surf. Sci. Catal., vol. 45: Transition Metal Oxides*, Amsterdam, 1989. Elsevier.
- [201] K. Foger. *Catalysis, Science and Technol.*, 6:227, 1984.
- [202] H.D. Gesser and P.C. Goswami. *Chem. Rev.*, 89:765, 1989.
- [203] M. Emili, L. Incoccia, S. Mobilio, G. Fagherazzi, and M. Guglielmi. *J. Non-Crys. Solids*, 74:129, 1985.
- [204] S. Asbrink, G.N. Greaves, P.H. Hatton, and K. Garg. *J. Appl. Cryst.*, 19:331, 1986.
- [205] L.A. Grunes. *Phys. Rev. B*, 27:2111, 1983.
- [206] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, J.M. Thomas, E. Zeitler, N. Kosugi, and H. Kuroda. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1:797, 1989.
- [207] B. Poumellec, R. Cortes, G. Tourillon, and J. Berthon. In A. Balerna, E. Bernieri, and S. Mobilio, editors, *2nd European Conf. on Progress on X-ray Synchro. Rad. Res., Conf. Proc.*, volume 25, page 23, Bologne, 1990. SIF.
- [208] F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, C. Sanchez, C. Cartier, and M. Verdagner. *Inorg. Chem.*, 27:3166, 1988.

- [209] A. Muñoz-Páez and G. Munuera. In G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange, and B. Delmon, editors, *Stud. in Surf. Sci. and Catal., vol. 62: Preparation of Catalyst V*, page 627, Amsterdam, 1991. Elsevier.
- [210] R. Kozlowski, R.F. Pettifer, and J.M. Thomas. *J. Phys. Chem.*, 87:5172, 1983.
- [211] G. Vlaic, J.C.J. Bart, W. Cavigiolo, S. Mobilio, and G. Novarra. *Z. Naturforsch.*, 36a:1192, 1981.
- [212] S.H. Chou, J.J. Rehr, E.A. Stern, and E.R. Davidson. *Phys. Rev. B*, 35:264, 1987.
- [213] P. Sainctavit, J. Petiau, M. Benfatto, and C.R. Natoli. *Physica B*, 158:347, 1989.
- [214] M.F. Ruiz-López and A. Muñoz-Páez. *J. Phys.: Condens. Matter*, 3:8981, 1991.
- [215] F.M.B. Duivervoorden, D.C. Koningsberger, Y.S. Uh, and B.C. Gates. *J. Amer. Chem. Soc.*, 108:6254, 1986.
- [216] L. Bragg and G.F. Claringbull. *Crystal Structures of Minerals*. G. Bell and sons ltd., Londres, 1965.
- [217] A. Bianconi, A. Di Cicco, N.V. Pavel, M. Benfatto, A. Marcelli, C.R. Natoli, P. Pianetta, and J. Woicik. *Phys. Rev. B*, 36:6426, 1987.
- [218] P. Lagarde and A.M. Flank. *J. Physique*, 47:1389, 1986.
- [219] R.D. Feltham and J.H. Enemark. *Top. Stereochem.*, 12:155, 1981.
- [220] J.P. Collman, P. Farnham, and G. Dolcetti. *J. Am. Chem. Soc.*, 93:1788, 1971.
- [221] C.G. Pierpont, D.G. VanDerveer, W. Durland, and R. Eisenberg. *J. Am. Chem. Soc.*, 92:4760, 1970.
- [222] J.P. Candlin and W.H. Janes. *J. Chem. Soc.*, (C):1856, 1968.
- [223] I. Tkatchenko. *J. Organomet. Chem.*, 124:C39, 1977.
- [224] D. Ballivet-Tkatchenko, M. Riveccie, and N. El Murr. *J. Am. Chem. Soc.*, 101:2763, 1979.
- [225] A. Mortreux, J.C. Bavay, and F. Petit. *Nouv. J. Chim.*, 4:671, 1980.
- [226] D. Ballivet-Tkatchenko, C. Billard, and A. Revillon. *J. Polym. Sci.*, 19:1697, 1981. Polym. Chem. Ed.
- [227] D. Ballivet-Tkatchenko, C. Esselin, and J. Goulon. *J. Phys. (Paris)*, 47(C8):343, 1986.
- [228] M.F. Ruiz-López, M. Loos, J. Goulon, C.R. Natoli, and D. Ballivet-Tkatchenko. *Physica B*, 158:200, 1989.
- [229] V.G. Albano, A. Araneo, P.L. Bellon, G. Ciani, and M. Manassero. *J. Organomet. Chem.*, 67:413, 1974.
- [230] J. Kopf and J. Schmidt. *Z. Naturforsch.*, 30b:149, 1975.
- [231] L.O. Brokway and J.S. Anderson. *Trans. Faraday Soc.*, 38:1233, 1937.
- [232] L. Hedberg, K. Hedberg, S.K. Satija, and B.I. Swanson. *Inorg. Chem.*, 24:2766, 1985.
- [233] J. Goulon, C.R. Natoli, and M.F. Ruiz-López. Résultats non publiés.

- [234] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 88:1053, 1988.
- [235] H.B. Schlegel. In K.P. Lawley, editor, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry 1*, New York, 1987. John Wiley and Sons Ltd.
- [236] L. Versluis and T. Ziegler. *J. Chem. Phys.*, 88:322, 1988.
- [237] K. Hedberg, L. Hedberg, K. Hagen, R.R. Ryan, and L.H. Jones. *Inorg. Chem.*, 24:2771, 1985.
- [238] R. Fournier, J. Andzelm, and D.R. Salahub. *J. Chem. Phys.*, 90:6371, 1989.
- [239] B. Delley. *J. Chem. Phys.*, 94:7245, 1991.
- [240] L. Fan and T. Ziegler. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10890, 1992.
- [241] L. Fan and T. Ziegler. *J. Chem. Phys.*, 95:7401, 1991.
- [242] L. Fan. Thèse, Université de Calgary, 1992.
- [243] B. Beagley et D.G. Schmidling. *J. Mol. Struct.*, 22:466, 1974.
- [244] W.J. Pietro and W.J. Hehre. *J. Comput. Chem.*, 4:241, 1983.
- [245] K.D. Dobbs and W.J. Hehre. *J. Comput. Chem.*, 8:861, 1987.
- [246] J. Song and M.B. Hall. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:327, 1993.
- [247] M.J. Frisch, M. Head-Gordon, H.B. Schlegel, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. Gonzalez, D.J. Defrees, D.J. Fox, R.A. Whiteside, R. Seeger, C.F. Melius, J. Baker, R. Martin, L.R. Kahn, J.J.P. Stewart, E.M. Fluder, S. Topiol, and J.A. Pople. *Gaussian 88*, 1988.
- [248] P.J. Hay and W.R. Wadt. *J. Chem. Phys.*, 82:270, 1985.
- [249] T.H. Dunning and P.J. Hay. *Modern Theoretical Chemistry*, pages 1–28. Plenum, New York, 1976.
- [250] J.L. Rivail and D. Rinaldi. *Chem. Phys.*, 18:233, 1976.
- [251] D. Rinaldi, M.F. Ruiz-López, and J.L. Rivail. *J. Chem. Phys.*, 78:834, 1983.
- [252] J.L. Rivail, D. Rinaldi, and M.F. Ruiz-López. In S.J. Formosinho, L. Arnaut, and I. Csizmadia, editors, *Theoretical and Computational Models for Organic Chemistry*, pages 79–92. Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [253] R.R. Pappalardo, M.F. Ruiz-López, E. Sánchez Marcos, D. Rinaldi, and J.L. Rivail. *J. Phys. Org. Chem.*, 4:141, 1991.
- [254] D. Rinaldi and R.R. Pappalardo. *Q.C.P.E.*, 1992.
- [255] P. Decleva, G. Fronzoni, G. de Alti, and A. Lisini. *J. Molec. Struct. (TEOCHEM)*, 226:265, 1991.
- [256] R. Hoffmann, M.M.L. Chen, M. Elian, A.R. Rossi, and D.M.P. Mingos. *Inorg. Chem.*, 13:2666, 1974.
- [257] R. Hoffmann, M.M.L. Chen, and D.L. Thorn. *Inorg. Chem.*, 16:503, 1977.
- [258] J.R. Jensen and R.F. Fenske. *Theoret. Chim. Acta*, 48:241, 1978.

- [259] N.H. March. *Adv. in Phys.*, 6:1-98, 1957.
- [260] P. Gombas. *Die statistischen Theorie des Atomes und Ihre Anwendungen*. Springer-Verlag, Wein, 1949.
- [261] E.H. Lieb. *Rev. Mod. Phys.*, 53:603-641, 1981.
- [262] R.G. Parr and W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Univ. Press, New York, 1989.
- [263] P.K. Acharya. *J. Chem. Phys.*, 78:2101-2102, 1983.
- [264] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr. *Phys. Rev. B*, 37:785, 1988.
- [265] R. Colle and Salvetti. *Theor. Chim. Acta*, 37:329, 1975.
- [266] P.M.W. Gill, B.G. Johnson, J.A. Pople, and M.J. Frisch. *Chem. Phys. Lett.*, 197:499, 1992.
- [267] Q. Zhao and R.G. Parr. *Phys. Rev. A*, 46:R5320, 1992.
- [268] G.W. Pratt. *Phys. Rev.*, 88:1217, 1952.
- [269] D.E. Ellis and G.S. Painter. *Computational methods in band theory*, pages 271,277. Plenum, New York, 1971.
- [270] D.E. Ellis and G.S. Painter. *Phys. Rev.*, B2:2887, 1970.
- [271] G.S. Painter and D.E. Ellis. *Phys. Rev.*, B1:4747, 1970.
- [272] A.A. Frost, R.E. Kellogg, and E.C. Curtis. *Rev. Mod. Phys.*, 32:313, 1960.
- [273] C.M. Carlson. *J. Chem. Phys.*, 41:862, 1967.
- [274] D.K. Harriss and C.M. Carlson. *J. Chem. Phys.*, 51:5458, 1969.
- [275] O.K. Andersen. *Phys. Rev. B*, 12:3060, 1975.
- [276] J.B. Danese. *J. Chem. Phys.*, 61:3071, 1974.
- [277] E.J. Baerends and P. Ros. *Chem. Phys.*, 2:52, 1973.
- [278] O. Gunnarsson, J. Harris, and R.O. Jones. *J. Phys. C*, 9:2739, 1976.
- [279] O. Gunnarsson, J. Harris, and R.O. Jones. *Phys. Rev. B*, 15:3027, 1977.

UNIVERSITE DE NANCY I

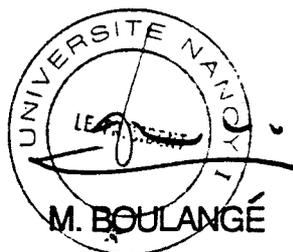
NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur BOHR Frédéric

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I
en CHIMIE INFORMATIQUE & THEORIQUE

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 18 OCT. 1993

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



RESUME

Dans cette thèse, nous avons analysé le rôle des processus de diffusion multiple en spectroscopie EXAFS. Elle comporte un développement méthodologique pour le calcul de spectres et une série d'applications à des systèmes d'intérêt expérimental.

Un logiciel (MSXAS) a été écrit qui contient des routines générales pour calculer les termes de diffusion multiple d'ordre quelconque. Ces calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est présentée en détail dans un des chapitres.

Cette méthodologie a été appliquée sur deux systèmes modèles: les porphyrines de fer et les oxydes de titane (rutile et anatase). La nécessité de prendre en compte les effets de diffusion multiple est montrée clairement. Enfin, les spectres EXAFS de quelques composés dinitrosyles de fer ont été analysés. Cette étude est complétée par des calculs *ab initio* et DFT de structures électroniques et géométriques.

La principale conclusion de ce travail est que les effets de diffusion multiple peuvent être importants y compris dans le cas de systèmes non linéaires.

MOTS CLES

Absorption X - EXAFS - Diffusion multiple - DFT - Porphyrines - Titane
- Rutile - Anatase - Nitrosyle - Fer - *Ab initio*