École doctorale 388 : Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Institut de Recherche de Chimie Paris - Equipe Chimie Théorique et Modélisation

Université Pierre et Marie Curie

Développement et application de méthodes corrélées pour la description de systèmes moléculaires

par Romain PAULINO NETO

Thèse de doctorat de chimie théorique

dirigée par Ilaria Ciofini

Présentée et soutenue publiquement le 29 septembre 2014

Devant le jury constitué de :

Claude DAUL	Professeur à l'Université de Fribourg (rapporteur)
Nadia REGA	Professeur à l'Université Frédéric II de Naples (rapporteur)
Christophe MORELL	Professeur à l'Université Lyon I
Aurélie PERRIER	Maître de Conférences à l'Université Paris VII
Stéphane CARNIATO	Professeur à l'Université Paris VI
Gilles LEMERCIER	Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne (invité)
Ilaria CIOFINI	Directrice de Recherche à Chimie ParisTech (directrice de thèse)

Je remercie :

Les membres du jury Stéphane Carniato, Claude Daul, Gilles Lemercier, Christophe Morell, Aurélie Perrier et Nadia Rega.

Ma directrice de thèse, Ilaria Ciofini et le chef de mon équipe Carlo Adamo.

Alexandra, Chiara, Diane, Eric, Fred, StefAAnia, Stefania ; bilbo, blacksad, etab, local, lolo, marvino, navis, thumper.

Catherine, Esther, Lucie, Mathilde, Olivier, Roxane, Yaeko, Guillaume.

Sommaire

Liste des abréviations 5
Introduction 6
Chapitre 1 : Rappels théoriques 9
1.1 L'équation de Schrödinger 9
1.2 Application à un système chimique 11
1.2.1 Explicitation de l'hamiltonien 11
1.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer 12
1.3 Le problème électronique 13
1.4 Vers la résolution de l'équation de Schrödinger 14
1.4.1 Le principe variationnel 14
1.4.2 La procédure Hartree-Fock 15
1.4.3 Bases atomiques et gaussiennes 16
1.4.4 Procédure Hartree-Fock : résultats 17
1.4.5 Au-delà de Hatree-Fock 17
1.5 Les méthodes post-Hartree-Fock 18
Chapitre 2 : La méthode DMRG (Density Matrix Renormalization Group) 22
2.1 Introduction et état de l'art 22
2.1.1 Introduction 22
2.1.2 Etat de l'art 24
2.1.2.1 Développements ultérieurs 24
2.1.2.2 Développements en chimie quantique 25
2.1.2.3 Etudes et améliorations de l'algorithme 26
2.2 L'algorithme DMRG 27
2.2.1 Méthode RG 31
2.2.1.1 Principe 31
2.2.1.2 Limitations 33
2.2.2 La Density Matrix de White 34
2.2.2.1 Principe de la Density Matrix 34
2.2.2.2 Balayages 36
2.2.3 Procédures de taille finie et infinie 38
2.2.3.1 Procédure de taille infinie (PTI) 38
2.2.3.2 Procédure de taille finie (PTF) 39

2.2.4 Une micro-itération dans l'algorithme DMRG 40
2.2.5 Convergence et arrêt de l'algorithme 40
2.2.6 Récapitulatif 41
2.2.7 Résultats 42
2.2.8 DMRG et chimie quantique 42
2.3 La DMRG en pratique 45
2.3.1 Considérations préliminaires 45
2.3.2 Outils mathématiques nécessaires 47
2.3.2.1 Produit de Kronecker 47
2.3.2.2 Matrices de création et d'annihilation 48
2.3.2.3 Termes de couplage 50
2.3.3 Une micro-itération en détail 52
2.3.3.1 Blocking 52
2.3.3.2 Formation de l'univers 55
2.3.3.3 Diagonalisation de l'hamiltonien H_U 56
2.3.3.4 Formation de la matrice densité 56
2.3.3.5 Renormalisation 59
2.3.4 Le logiciel DMRG développé 61
2.4 Etat actuel du programme 62
Chapitre 3 : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité 63
3.1 Fondements théoriques de la DFT 63
3.1.1 Hamiltonien et densité électronique 63
3.1.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn 64
3.1.3 Systèmes d'électrons non-interagissants 66
3.1.4 Energie d'échange et corrélation 66
3.2 Différentes fonctionnelles d'échange et corrélation 68
3.2.1 Fonctionnelles LDA 68
3.2.2 Fonctionnelles GGA et meta-GGA 69
3.2.3 Fonctionnelles hybrides 70
3.2.4 Fonctionnelles hybrides à séparation de portée 71
3.3 La DFT dépendante du temps 72
3.3.1 Equation de Schrödinger dépendante du temps 72
3.3.2 TD-DFT : Notions théoriques 73
3.3.2.1 Théorème de Runge-Gross 73
3.3.2.2 Approche Kohn-Sham 74

3.3.3 Résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps 74
3.3.3.1 Théorie de la réponse linéaire 74
3.3.3.2 Approximation adiabatique et résolution 75
3.3.4 En pratique 75
Chapitre 4 : Evaluation des performances des fonctionnelles HISS pour la description d'états excités de systèmes moléculaires 77
4.1 Fonctionnelles hybrides à séparation de portée 77
4.1.1 Généralités 77
4.1.2 Fonctionnelles à courte et longue portée 79
4.2 Etude d'une fonctionnelle à moyenne portée 81
4.2.1 Les fonctionnelles HISS-A et HISS-B 81
4.2.2 Systèmes étudiés 84
4.2.3 Fonctionnelles étudiées 85
4.2.4 Détails computationnels 86
4.3 Résultats et discussion 86
4.3.1 « Set de Thiel » 86
4.3.2. Ensemble de molécules AQ/DPA/NI/NO 92
4.3.3 Colorants de type push-pull 95
4.3.4 Résultats globaux et conclusion 96
Chapitre 5 : Utilisation de la TD-DFT pour l'étude d'un composé moléculaire à émission duale 98
5.1 Introduction 98
5.1.1 Intramolecular charge transfer (ICT) et émission duale 98
5.1.2 Techniques de calcul utilisées 100
5.1.3 Données expérimentales disponibles 100
5.2 Etude préliminaire : l'absorption UV de Phen-PENMe$_2$ 100
5.3 Etude de l'émission UV-visible du composé Phen-PENMe$_2$ 103
5.3.1 Après irradiation à 380 nm : émission unique 103
5.3.2 Après irradiation à 340 nm : émission duale 106
5.4 À la recherche d'un état excité supplémentaire 108
5.5 Rationalisation du comportement de Phen-PENMe$_2$ à l'état excité 113
5.6 Conclusion et perspectives 117
Conclusion 119

Liste des abréviations

AQ	9,10-anthraquinones
BLA	Bond Length Alternance
BV	Basse Vacante
CC	Coupled Clusters
CCSD	Coupled Clusters Singles and Doubles
CI	Configuration Interaction
CISD	Configuration Interaction Singles and Doubles
CPCM	Conductor-like Polarizable Continuum Model
Cy	Cyclohexane
DCM	Dichlorométhane
DFT	Density Functional Theory
DM	Density Matrix
DMRG	Density Matrix Renormalization Group
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPA	(nitro)-diphénylamines
E	Environnement
ES	Excited State
GGA	Generalized Gradient Approximation
GS	Ground State
HF	Hartree-Fock
HO	Haute Occupée
ICT	Intramolecular Charge Transfer
KS	Kohn-Sham
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LE	Locally Excited
LR	Long-Range
LSDA	Local Spin Density Approximation
MAE	Mean Absolute Error
MCSCF	Multi-Configurational Self-Consistent Field
MP	Møller-Plesset
MR	Middle-Range
MS	Momentum Space
MSE	Mean Signed Error
NI	1,8-naphthalimides
NO	Nitroso
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
PCM	Polarizable Continuum Model
Phen-PENMe$_2$	5-(4-diméthylaminophényléthynyl)-1,10-phénanthroline
PTF	Procédure de Taille Finie
PTI	Procédure de Taille Infinie
QC	Quantum Chemistry
RG	Renormalization Group
S	Système
SCF	Self-Consistent Field
SR	Short-Range
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
THF	Tétrahydrofurane
TMRG	Transfer Matrix Renormalization Group
UV	Ultraviolet

Introduction

Depuis l'implémentation et l'utilisation à grande échelle de la méthode Hartree-Fock, l'une des priorités dans le domaine de la chimie théorique est le développement de méthodes de calcul plus performantes afin de résoudre l'équation de Schrödinger, en particulier en corrigeant le principal défaut de la méthode Hartree-Fock, à savoir l'absence de corrélation électronique. En effet, dans cette méthode, l'influence du mouvement instantané d'un électron sur les autres n'est pas prise en compte, ce qui est une limitation sévère pour obtenir des résultats précis, en plus d'être problématique d'un point de vue purement théorique. Prendre en compte la corrélation électronique peut être effectué de différentes façons, qui seront mentionnées et explicitées plus loin dans ce manuscrit, mais cela implique un temps de calcul et des ressources informatiques bien plus élevés, et qui de plus augmentent de manière exponentielle avec la précision désirée.

La prise en compte de la corrélation électronique peut néanmoins être effectuée grâce à différentes approches, qui sont toutes le résultat d'un compromis entre précision théorique de l'approche, précision des résultats obtenus, temps de calcul et ressources informatiques nécessaires, tout en gardant à l'esprit que les capacités des processeurs sont elles-même en constante évolution, évolution qui est d'ailleurs de plus en plus rapide. En effet, la loi de Moore prévoit, par exemple, que depuis 1965, le nombre de transistors présents dans un circuit intégré double tous les deux ans.[1] Il est également particulièrement intéressant de développer des méthodes qui soient applicables au plus grand nombre de systèmes possibles (systèmes périodiques, moléculaires, hybrides, biologiques,...) et qui permettent de modéliser correctement le plus grand nombre de propriétés possibles (géométriques, thermodynamiques, spectroscopiques,...).

Le problème de l'introduction de la corrélation électronique apparaît donc à la fois comme un problème de chimie théorique pure (introduire la corrélation dans une méthode de calcul et les conséquences de cette introduction), mais également de mathématiques (approximer au mieux cette corrélation grâce à des théories fondées sur des bases mathématiques à la fois solides et viables) et d'informatique (implémenter ces méthodes en pratique et les perfectionner).

Dans ce manuscrit de thèse, nous allons tout d'abord dans un premier chapitre faire quelques rappels théoriques sur la méthode Hartree-Fock et sur la façon dont elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger de manière approchée. Nous allons également présenter brièvement quelques méthodes post-Hartree Fock où la corrélation est introduite de façon explicite, bien qu'approchée.

[1] Cette "prévision" est toujours vérifiée en partie car elle est dorénavant utilisée comme cible pour la recherche et le développement dans le domaine du matériel informatique.

Dans un deuxième chapitre, nous allons présenter une méthode corrélée que nous avons développée et implémentée en FORTRAN durant la majeure partie de ces travaux de thèse. Cette méthode, appelée DMRG (pour *Density Matrix Renormalization Group*), a tout d'abord été développée dans les années 1990 dans le domaine de la physique du solide, et cela ne fait qu'une dizaine d'années qu'elle est également appliquée à la modélisation de systèmes moléculaires. Cette méthode est donc d'une grande flexibilité. Elle est fondée sur la sélection, par une procédure itérative, d'un nombre *m* d'états électroniques pour la description du système, *m* étant bien inférieur au nombre total d'états accessibles. La sélection se fait selon un critère basé sur la matrice densité du système, permettant de conserver seulement les états qui représentent le mieux ce système. Le nombre d'états à prendre en compte dans la procédure est donc limité, ce qui fait gagner du temps de calcul, tout en assurant une très bonne précision des résultats obtenus : en effet, on peut démontrer que l'énerige DMRG converge rapidement vers la valeur exacte. Nous avons ainsi développé un logiciel permettant d'effectuer des calculs de type DMRG sur de tels systèmes. Nous nous attacherons particulièrement à présenter l'algorithme en détail : en effet, il est particulièrement complexe, et nous avons en outre remarqué que les informations présentes dans la littérature sont souvent incomplètes et/ou obscures. Enfin, nous présenterons très rapidement le programme développé.

Le troisième chapitre sera l'occasion de rappeler brièvement la théorie présente derrière un autre type de méthodes corrélées, relevant de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et de son pendant dépendant du temps (TD-DFT). La DFT et la TD-DFT comptent en effet actuellement parmi les méthodes les plus efficaces pour ce qui est du rapport précision sur temps de calcul.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons plus précisément deux de ces fonctionnelles, développées très récemment. En effet, ces dernières années, un grand nombre de nouvelles fonctionnelles ont vu le jour, dans le but d'obtenir des résultats toujours plus précis pour un spectre de systèmes et de propriétés toujours plus large. Une étude théorique a donc été effectuée sur deux fonctionnelles à séparation de portée (HISS-A et HISS-B) afin d'évaluer dans quelle mesure celles-ci, développées au départ pour l'étude des systèmes métalliques, pouvaient être appliquées à la description de l'état fondamental et excité de systèmes moléculaires hautement conjugués, de petite à grande taille.

Dans une dernière partie, nous avons utilisé la DFT comme outil afin de modéliser et rationaliser le comportement photo-physique d'un composé moléculaire présentant une émission dite « duale », le ratio en intensité entre ces deux émissions dépendant en outre fortement du solvant considéré. Nous avons pu caractériser le comportement complexe de la molécule à l'état excité et expliquer les résultats surprenants qui avaient été observés expérimentalement, en particulier au niveau des spectres d'émission UV-visible et d'excitation de fluorescence. Le phénomène d'émission duale observé a ainsi pu être lié à la présence d'un degré de liberté conformationnel important de la molécule.

Enfin, sur la base des résultats obtenus, quelques conclusions générales sur les méthodes actuelles, leur potentiel et leurs défauts, ainsi que sur les perspectives pour les améliorer et les appliquer à des systèmes et problèmes d'intérêt pour le chimiste seront tirées.

Chapitre 1 : Rappels théoriques

Ce chapitre contient les rappels théoriques qui mettent en place le cadre dans lequel ces travaux de thèse ont été effectués et vont être présentés dans les chapitres suivants. Le but n'est pas ici d'être exhaustif, mais de présenter de manière simple les concepts fondamentaux nécessaires à la bonne compréhension de tout travail de chimie théorique.

1.1 L'équation de Schrödinger

À la suite des travaux d'Einstein et de Plank sur la nature de la lumière, où les photons étaient présentés comme des quanta d'énergie (i.e. des « particules de lumière ») menant au concept bien connu de dualité onde-particule de la lumière, De Broglie se demanda si cette dualité pourrait exister pour toutes les particules.[2] Si c'était le cas, les électrons et les nucléons eux aussi devraient alors obéir à une loi de propagation d'onde. Se fondant sur ces considérations, Schrödinger construisit donc une équation[3] qui régirait la position et le mouvement de ces particules, par analogie avec d'autres domaines de la physique tels l'optique et la mécanique. L'équation qu'il formula en 1925 est la suivante :

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(r,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(r,t) + V(r)\Psi(r,t) \qquad (1.1)$$

avec t le temps, r la position de la particule considérée dans une base de coordonnées cartésiennes, Ψ sa fonction d'onde, m sa masse, V l'énergie potentielle que possède la particule, Δ l'opérateur laplacien spatial, $\hbar$ la constante de Planck réduite, et i tel que $i^2=-1$. Cette équation aux dérivées partielles, linéaire, est valable pour un système non-relativiste. Si la particule évolue dans un potentiel indépendant du temps, son énergie potentielle devient elle-même indépendante du temps. Dans ce cadre, Schrödinger a cherché des solutions à l'équation (1.1) sous la forme d'ondes stationnaires, pour lesquelles Ψ peut se réécrire en un produit séparant les composantes spatiale et temporelle :

$$\Psi(r,t) = \psi(r)\varphi(t)$$

[2] L. de Broglie, Thèse de doctorat, Université de Paris, 1924.
[3] E. Schrödinger, *Phys. Rev.*, **1926**, 28, 6, 1049

L'équation (1.1) devient alors :

$$i\hbar\,\psi(r)\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\,\varphi(t)\Delta\psi(r) + V(r)\,\psi(r)\varphi(t)$$

En mettant les dépendances en temps et en espace de part et d'autre du signe égal de l'équation, on obtient :

$$i\hbar\frac{\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t}}{\varphi(t)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\Delta\psi(r)}{\psi(r)} + V(r)$$

Le membre de gauche est donc une constante d'espace et le membre de droite une constante de temps. Cette constante est notée ϵ, et correspond à l'énergie de la particule considérée. On obtient donc :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\Delta\psi(r)}{\psi(r)} + V(r) = \epsilon$$

qui peut se réécrire

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(r) + V(r)\,\psi(r) = \epsilon\,\psi(r) \qquad (1.2)$$

On appelle hamiltonien et l'on note $\widehat{H}$ l'opérateur regroupant le laplacien et le potentiel :

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$$

L'équation (1.2) est une équation aux valeurs propres, que l'on peut résoudre si tant est que l'on détermine des conditions aux limites au système. Résoudre une telle équation nous donne accès à la fois aux valeurs propres et aux vecteurs propres correspondants, donc ici aux différents couples (ϵ, ψ).

L'énergie d'un objet est une notion présente en physique classique, et donc assez intuitive, mais il convient de préciser la façon dont est en général inteprétée ψ, qui est un objet purement quantique. Un des postulats de la mécanique quantique affirme que ψ contient toute l'information existante sur l'état de la particule considérée, mais cela n'est pas d'une grande aide pour mieux appréhender sa nature. Cependant, à partir de considérations d'homogénéité, il est également postulé que le module au carré de la fonction d'onde représente une densité de probabilité. La valeur prise par ψ donne donc une idée de la probabilité qu'a la particule considérée d'être présente dans une zone de

l'espace donnée. $|\psi|^2$ étant une densité de probabilité, la valeur de son intégration sur tout l'espace doit donc valoir 1 : on dit alors que ψ est *normalisée*.

L'équation de Schrödinger (1.2) régit le comportement de toute particule soumise à un champ électrique. Il est donc évident que pouvoir obtenir une ou des solution(s) à cette équation serait extrêmement intéressant, à la fois pour des raisons théoriques et pratiques. Cependant, l'expression de l'hamiltonien que l'on vient de définir dépend du système considéré et des conditions dans lequel ce système évolue.

1.2 Application à un système chimique

1.2.1 Explicitation de l'hamiltonien

Dans le cadre de la chimie quantique, le système d'intérêt sera en général une molécule, c'est à dire un ensemble de N_e électrons notés i=1,2, ... , N_e (chargés négativement) et N_n noyaux atomiques notés k = 1,2, ... , N_n (chargés positivements).

L'équation de Schrödinger étant linéaire, l'hamiltonien décrivant les opérateurs s'appliquant sur un tel système est alors la somme des opérateurs appliqués à chacune des particules du système.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

Ainsi, l'opérateur correspondant au laplacien du cas général est ici l'opérateur d'énergie cinétique $\hat{T}$, qui se décompose en un opérateur appliqué aux N_n noyaux (noté $\widehat{T_n}$) et un autre appliqué aux N_e électrons (noté $\widehat{T_e}$) :

$$\hat{T} = \widehat{T_e} + \widehat{T_n}$$

$$\widehat{T_e} = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i$$

$$\widehat{T_n} = -\sum_{k=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_k} \Delta_k$$

i étant l'indice parcourant tous les électrons du système et k l'indice parcourant tous les noyaux, m_e et M_k étant respectivement la masse d'un électron et la masse du k-ième noyau.

De la même façon, l'opérateur correspondant à l'énergie potentielle (ici électrique) $\hat{V}$ est constitué d'une somme de plusieurs termes qui sont attractifs ou répulsifs en fonction du signe des charges des paires de particules mises en jeu.

$$\hat{V} = \widehat{V_{ee}} + \widehat{V_{nn}} + \widehat{V_{en}}$$

V contient ainsi deux termes répulsifs :

- un opérateur noté $\widehat{V_{nn}}$ qui s'applique aux paires de noyaux :

$$\widehat{V_{nn}} = \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{l>k}^{N_n} \frac{e^2 Z_k Z_l}{R_{kl}}$$

- un opérateur noté $\widehat{V_{ee}}$ qui s'applique aux paires d'électrons :

$$\widehat{V_{ee}} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

j étant un autre indice parcourant tous les électrons du système et l un autre indice parcourant tous les noyaux.

À ces termes répulsifs s'ajoute un terme attractif noté $\widehat{V_{en}}$, qui s'applique aux paires électron-noyau :

$$\widehat{V_{en}} = -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}}$$

1.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Si l'on prend pour système chimique une molécule de taille moyenne, on peut estimer le nombre de noyaux du système à quelques dizaines, et le nombre d'électrons à quelques centaines. L'équation (1.2) s'appliquant à un tel système est donc bien trop complexe pour que l'on puisse la résoudre analytiquement, ou même numériquement, en une durée raisonnable. Pour simplifier le problème, on peut remarquer que les opérateurs de l'équation (1.2) s'appliquent pour la plupart soit aux noyaux, soit aux électrons. Serait-il donc possible (et justifiable) de découpler entièrement le comportement des électrons de celui des noyaux ? Il existe une grande différence de masse entre noyaux et électrons : en effet, un électron pèse environ 1800 fois moins qu'un nucléon, particule constitutive

des noyaux atomiques. Il y a donc une grande différence d'inertie entre électrons et noyaux. L'approximation dite de Born-Oppenheimer[4] se fonde sur cette différence pour affirmer que les noyaux se déplacent bien plus lentement que les électrons, et propose ainsi de considérer les noyaux fixes par rapport aux électrons. En pratique, cela permet de considérablement simplifier l'équation (1.2) : en effet, l'opérateur $\widehat{T_n}$ devient alors nul, et l'opérateur $\widehat{V_{nn}}$ devient une constante. L'équation (1.2) prend alors la forme :[5]

$$-\sum_{i=1}^{N_e}\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i\,\psi+\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_e}\frac{e^2}{r_{ij}}\,\psi-\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{k=1}^{N_n}\frac{e^2 Z_k}{r_{ik}}\,\psi=E\,\psi$$

ou bien

$$\hat{H}\,\psi=E\,\psi \qquad (1.3)$$

1.3 Le problème électronique

L'approximation de Born-Oppenheimer permet donc de découpler les mouvements des noyaux de ceux des électrons : le problème à résoudre devient alors purement *électronique*, la position des noyaux n'étant plus une variable de l'équation (1.3), mais un paramètre. Dans ce cadre, la fonction d'onde recherchée est donc une fonction d'onde polyélectronique notée Ψ, qui doit obéir à l'équation (1.3).

On peut remarquer que cette équation est purement classique, ce qui peut paraître surprenant étant donné que le système considéré est quantique. En effet, l'électron possède une propriété purement quantique, le spin, qui n'a pas encore été prise en compte ici. Or, la fonction d'onde du système le décrivant entièrement, l'influence de l'existence du spin doit apparaître d'une façon ou d'une autre. Il s'avère que les électrons sont des fermions, c'est-à-dire des particules dont le spin est demi-entier (en l'occurrence, pour l'électron, le spin vaut $\frac{1}{2}$). De plus, ce sont des particules qui sont indiscernables : on ne peut pas différencier les électrons les uns des autres. Dans ce cadre, il est possible de montrer que la fonction d'onde correspondant à un tel système doit être antisymétrique, c'est-à-dire que deux fonctions d'onde qui diffèrent seulement par la permutation d'une paire d'électrons *i* et *j* doivent être de signe opposé :

$$\Psi(x_1,\dots,x_i,\dots,x_j,\dots,x_{N_e})=-\Psi(x_1,\dots,x_j,\dots,x_i,\dots,x_{N_e})$$

[4] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, **1927**, 389, 20, 457

[5] Le terme $\widehat{V_{nn}}$ a également été supprimé de l'équation car, en pratique, l'équation (1.3) est résolue telle quelle, avec comme seules variables les positions des électrons. L'évaluation du terme constant $\widehat{V_{nn}}$ est effectuée à part et la valeur trouvée est alors rajoutée à la valeur propre obtenue lors de la résolution de l'équation (1.3)

On remarque que les variables r_i ont été remplacées par des variables $x_i = (r_i,s_i)$ où s_i est la coordonnée de spin de l'électron *i*.

Cette condition supplémentaire, purement quantique, transcrit le principe d'exclusion de Pauli, qui affirme que deux électrons ne peuvent pas se trouver au même endroit sous le même état quantique.

Afin d'obtenir une fonction d'onde polyélectronique antisymétrique, Slater proposa d'exprimer cette dernière comme le déterminant de N_e fonctions d'ondes monoélectroniques ψ_i, orthonormales entre elles et qui s'apparentent à des spin-orbitales moléculaires :[6]

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) \cdots \psi_{N_e}(x_1) \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \psi_1(x_{N_e}) \cdots \psi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix}, \text{ avec : } \forall (i,j) \in [\![1, N_e]\!]^2, \left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = \delta_{ij} \qquad (1.4)$$

Enfin, à cette condition d'antisymétrie vient se rajouter un ensemble de conditions aux limites selon lesquelles la fonction d'onde doit tendre vers 0 lorsque la position d'un ou plusieurs électrons tend vers l'infini :

$$\forall i \in [\![1, N_e]\!], \quad \lim_{r_i \to \pm\infty} \Psi = 0$$

1.4 Vers la résolution de l'équation de Schrödinger

L'équation (1.3) se présente donc à présent comme un problème à N_e corps. Mis à part pour des systèmes très simples (typiquement N_e=1, comme pour H ou H_2^+ par exemple) un tel problème n'a pas de solutions analytiques connues. L'équation (1.3) doit donc être résolue numériquement. Nous allons décrire rapidement ici une méthode relativement simple permettant une telle résolution : la procédure Hartree-Fock. C'est une procédure itérative qui s'appuie grandement sur un principe fondamental de la mécanique quantique appelé principe variationnel, que nous allons maintenant présenter brièvement.

1.4.1 Le principe variationnel

Soient E_0, E_1, ... , E_a, ... les valeurs propres de l'équation (1.3), classée dans l'ordre croissant, les vecteurs propres Ψ_a associés à ces valeurs propres formant une base de l'espace de Hilbert. E_0 est la valeur propre la plus faible, et la fonction d'onde associée Ψ_0 correspond donc à l'état fondamental du système, qui est toujours, au moins dans un premier temps, l'objet de la résolution de l'équation de Schrödinger. Si Ψ est normalisée,

[6] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **1929**, 34, 10, 1293

il est possible de montrer que l'énergie de n'importe quelle combinaison de vecteurs propres Ψ_a (i.e. n'importe quelle fonction d'onde donnée dans l'espace de travail) est supérieure ou égale à E_0.

$$\forall \Psi, \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0$$

De plus, pour des systèmes non dégénérés, l'état fondamental est unique, c'est à dire que si pour Ψ donnée $E = E_0$ alors $\Psi = \Psi_0$.

Par ailleurs, si Ψ peut être exprimée comme combinaison linéaire d'une famille orthonormale de fonctions de base (notées ψ_α) le « principe variationnel linéaire » affirme qu'il est possible d'optimiser les coefficients de la combinaison linéaire afin d'obtenir l'état fondamental. Dans ce cadre, plus on est proche de E_0 plus la fonction d'onde se rapproche de celle de l'état fondamental. Donc, si l'on obtient d'une façon ou d'une autre une fonction d'onde, il est possible la « tester » en observant si l'énergie correspondante est plus ou moins proche de E_0.

1.4.2 La procédure Hartree-Fock

La procédure Hartree-Fock Self-Consistent-Field (HF-SCF) utilise ce principe en prenant comme fonctions de base les orbitales atomiques : on est alors dans le cadre de l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). C'est une procédure itérative où l'on part d'une fonction d'onde de départ, dite « guess », que l'on affine pas à pas en utilisant l'énergie qui lui est associée comme critère de convergence : on tente de minimiser cette énergie tout en sachant qu'il n'est pas possible d'obtenir une énergie plus faible que E_0. En revanche, dans l'optique de simplifier le calcul, ce n'est pas la fonction d'onde globale (i.e. le déterminant de Slater, équation (1.4)) qui est améliorée pas à pas, mais chacune des fonctions d'onde monoélectroniques ψ_i. Chaque fonction d'onde mono-électronique ψ_i est elle-même combinaison linéaire d'orbitales atomiques (ou fonctions de base) ψ_α qui sont orthonormales, et c'est cette combinaison linéaire qui est optimisée séparément pour chacune des ψ_i.[7] Pour chaque électron, on définit donc un opérateur mono-électronique, appelé opérateur de Fock :[8]

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i - \sum_{k=1}^{N_n}\frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{j=1}^{\frac{N_e}{2}}[2J_j(i) - K_j(i)]$$

où J_j et K_j sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange, permettant d'obtenir, lorsqu'ils sont appliqués à ψ_i, les intégrales bi-électroniques de Coulomb et

[7] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod . Phys.*, **1951**, 23, 2, 69
[8] Formule valable ici pour un nombre pair d'électrons.

d'échange :

$$J_{ij} = \int \psi_i(r_1)\,\psi_i(r_1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\psi_j(r_2)\,\psi_j(r_2)\,dr_1\,dr_2 = (ii|jj)$$
$$K_{ij} = \int \psi_i(r_1)\,\psi_j(r_1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\psi_j(r_2)\,\psi_i(r_2)\,dr_1\,dr_2 = (ij|ji)$$

L'opérateur de Coulomb permet de tenir compte de l'interaction coulombienne de l'électron *i* avec tous les autres électrons *j* : il est donc compté deux fois car il y a deux électrons par orbitales. L'opérateur d'échange permet de prendre en compte les propriétés quantiques de l'électron, il n'intervient qu'une fois par électron puisqu'il est non nul seulement lorsque l'électron j est du même spin que l'électron i.

Le comportement de chaque électron est donc optimisé séparément, les autres électrons étant pris en compte seulement par un champ électrique moyen. Il n'y a donc aucune influence directe du mouvement d'un électron sur un autre : le terme $\widehat{V_{ee}}$ de l'équation (1.3) est donc très grossièrement approximé. Ce lien intime qui lie les mouvements des électrons entre eux est appelé « corrélation électronique dynamique », et il est absent de la procédure Hartree-Fock.[9]
Cette théorie est donc approchée : on tente de résoudre exactement (numériquement, de façon itérative) une équation qui n'est qu'une approximation de l'équation de Schrödinger. Pour résumer, l'approche Hartree-Fock transforme un problème à N_e corps en N_e problèmes à 1 corps.
À la fin de la procédure, l'état fondamental du système (Ψ_0) est donc obtenu, ce qui nous donne accès à toute information nécessaire sur le système.

1.4.3 Bases atomiques et gaussiennes

La procédure Hartree-Fock part donc d'une fonction d'onde « guess » Ψ qui est le déterminant de Slater d'un ensemble de fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i. Puis, à chaque pas , la description de ces fonctions d'onde ψ_i est améliorée jusqu'à convergence. Mais comment obtient-on le point de départ de la procédure ? Qu'utilise-t-on en tant que « guess » pour les fonctions d'ondes mono-électroniques ? Roothan a montré qu'il était possible, dans la procédure HF-SCF, d'utiliser une base-type de fonctions ψ_α dont les orbitales moléculaires (ψ_i) seront des combinaisons linéaires. Cette base est un ensemble d'orbitales atomiques orthonormales modélisées par des fonctions mathématiques dont le but est de mimer au mieux le comportement des électrons en fonction de leur état quantique. Plusieurs types de bases existent ; dans ces travaux de thèse seuls les bases dites de Pople ont été utilisées.[10]

[9] En revanche, le terme purement quantique d'échange est présent puisque la procédure Hartree-Fock tient compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde.
[10] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 6, 2657

Il est possible d'utiliser un nombre de fonctions de base plus ou moins grand (on dit alors que la base elle-même est plus ou moins grande) dans l'espoir d'obtenir des résultats plus précis. Cela augmente bien sûr le temps de calcul de la procédure. Le choix de la base utilisée en fonction du système étudié lors d'un calcul de type Hartree-Fock est donc très important car il peut avoir une influence très grande sur les résultats obtenus.

1.4.4 Procédure Hartree-Fock : résultats

Il n'est pas surprenant que les calculs de type Hartree-Fock soit relativement peu performants pour l'étude de systèmes où la corrélation électronique dynamique joue un rôle important. Il semble donc logique que des systèmes subissant des réactions où le nombre total d'électrons appariés, et/ou la nature des liaisons, change, soient difficiles à modéliser. En particulier, les grandeurs thermodynamiques sont donc difficiles à obtenir avec précision. L'écart en énergie entre l'énergie « exacte » du système et l'énergie Hartree-Fock E_{HF}, due à l'absence de corrélation, est appelée énergie de corrélation et est notée E_{corr}. Cet écart permet de mesurer quantitativement l'erreur effectuée par la procédure Hartree-Fock quand l'énergie « exacte » du système, prise comme référence, est connue.[11]

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF}$$

Cependant, en général, malgré l'absence de corrélation, les calculs de type Hartree-Fock donnent des résultats convenables. En effet, des compensations d'erreur ont souvent lieu, les erreurs venant d'une part du fait de travailler dans une base finie et d'autre part du manque de corrélation s'annulant dans une certaine mesure.

La procédure Hartree-Fock est donc une première approche simple et rapide pour résoudre approximativement l'équation de Schrödinger et ainsi vérifier ou prédire dans une certaine mesure les propriétés physico-chimiques de systèmes chimiques. Cette méthode est le plus souvent un tremplin vers une ou plusieurs des nombreuses autres méthodes qui ont été développées depuis, et qui permettent d'affiner les résultats. Mais comment faire pour augmenter la précision des calculs ?

1.4.5 Au-delà de Hatree-Fock

La méthode Hartree-Fock est une méthode dite *ab initio*, c'est-à-dire un calcul purement théorique qui n'utilise aucune donnée expérimentale pour fournir des résultats. Prenant cette méthode comme première approximation, il existe deux grandes écoles de pensée

[11] En pratique, l'énergie exacte du système ne peut jamais être calculée numériquement de façon explicite, puisque pour cela il faudrait se placer dans une base infinie. Par l'abus de langage, l'énergie « exacte » est donc l'énergie du système où toute la corrélation est prise en compte, dans la base considérée.

qui proposent chacune une façon d'aller plus loin que la méthode Hartree-Fock :[12]

- Utiliser des données empiriques pour réduire le temps de calcul tout en augmentant la précision des résultats obtenus.[13] Cette idée englobe l'ensemble des méthodes de calcul dites « semi-empiriques » qui ne seront pas abordées ici.

- Utiliser l'amélioration constante de la qualité des supports informatiques pour développer des méthodes de calcul plus gourmandes en ressources mais où la corrélation est incorporée, dans le but d'améliorer la précision des résultats obtenus. Ces méthodes sont également des méthodes *ab initio* dites *post-Hartree-Fock*.

Dans le paragraphe suivant, nous allons mentionner quelques méthodes post-Hartree-Fock. Ces méthodes n'ont pas été utilisées dans ces travaux de thèse, où l'on s'est concentré sur deux autres méthodes *ab initio* qui font l'objet des deux chapitres suivants. Un tableau comparatif simple entre toutes ces méthodes sera donc également établi dans le but d'avoir une vision générale des principales méthodes *ab initio* incluant la corrélation qui existent, de leurs avantages, inconvénients et caractéristiques générales.

1.5 Les méthodes post-Hartree-Fock

Il existe plusieurs façons de rajouter la corrélation électronique dynamique à un calcul de type Hartree-Fock, et donc autant de méthodes différentes disponibles pour le chimiste théoricien, qui seront ici rapidement mentionnées.

La méthode Hartree-Fock donnant la meilleure fonction d'onde mono-déterminantale possible, il semble logique d'utiliser non plus un seul déterminant de Slater mais une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater différents afin de mieux décrire le système. Le déterminant de Slater correspondant à la méthode Hartree-Fock étant tout de même, on l'a vu, une bonne approximation de la fonction d'onde réelle, dans la plupart des cas ce déterminant sera donc prédominant dans une telle combinaison linéaire. Cependant, il est aisé d'imaginer un cas où d'autres déterminants auraient également une importance non-négligeable.[14] Une telle situation peut être vue comme relever d'un autre type de corrélation, c'est-à-dire la corrélation non plus entre électrons mais entre *déterminants de Slater*. Par opposition à la corrélation dynamique décrite plus haut, cette corrélation est dénomée « corrélation non-dynamique ».

[12] Choisir entre ces deux écoles n'est pas obligatoire, il est évidemment possible de jongler entre les deux en fonctions des systèmes étudiés, ce que font de nombreux groupes de recherche de par le monde.

[13] Par exemple, certains termes à calculer dans la procédure Hartree-Fock (intégrales bi-électroniques, recouvrement, entre autres) sont alors remplacés par des termes paramétrés à l'avance ou bien artificiellement mis à zéro.

[14] C'est par exemple le cas pour le triméthylènemethane, un biradical de formule C_4H_6.

L'idée de rajouter d'autres déterminants de Slater à la fonction d'onde est à la base de la méthode dite MultiConfiguration Self-Consistent Field (MCSCF).[15] Dans cette méthode, non seulement les coefficients de chaque déterminant sont calculés et optimisés, mais chaque déterminant est lui-même réoptimisé (c'est-à-dire que chaque combinaison linéaire d'orbitales atomiques ψ_α est réoptimisée). Cette procédure nécessite de choisir quelles orbitales peuvent être remplies ou vides en fonctions des déterminants pris en compte, dans le but d'obtenir un compromis entre temps de calcul et précision des résultats.

Il est également possible de refuser de faire un tel choix, qui est arbitraire, et de considérer *toutes* les excitations possibles depuis et vers *toutes* les orbitales de la base utilisée. Un tel calcul est dit de type Full-Configuration Interaction (Full-CI)[16] et revient à déterminer les *N* solutions de l'équation suivante :

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22}-E & \cdots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots & H_{NN}-E \end{vmatrix} = 0$$

avec $H_{MN} = \langle \Psi_M | H | \Psi_N \rangle$.

Dans cette équation, Ψ_1 représente la fonction d'onde Hartree-Fock, et les autres Ψ_N sont tous les déterminants de Slater créés par excitation d'un, puis deux, etc., puis N_e, électrons. Ce calcul est valable si l'on considère que ce n'est pas la peine (contrairement au cas d'un calcul MC-SCF) de réoptimiser les orbitales moléculaires, c'est-à-dire si l'on néglige la corrélation non-dynamique. Sa résolution donne accès aux coefficients CI associés à chaque déterminant, ainsi qu'à son énergie. Il permet d'accéder à l'énergie exacte du système (pour la base choisie) mais est si coûteux en temps de calcul qu'il n'est faisable que sur des systèmes de taille extrêmement réduite. Pour des systèmes plus grands, on peut se limiter, par exemple, aux excitations simples et doubles. On a alors affaire à un calcul dit CISD[17], pour Configuration Interaction Singles and Doubles. Ces calculs sont malgré tout toujours très coûteux en temps de calcul, et sont utilisés en pratique surtout pour fournir des valeurs de référence.

Une autre approche, complètement différente, consiste à considérer l'énergie apportée par la corrélation électronique à travers la théorie des perturbations.[18] Møller et Plesset donnèrent leur nom à cette méthode, notée MPn, où n représente l'ordre jusqu'à laquelle la théorie des perturbations est effectuée. Le degré 1 de l'approche MP correspond à la procédure Hartree-Fock. Pour améliorer les résultats, il convient donc d'aller au moins

[15] D. Hegarty, M. A. Robb, *Mol. Phys.*, **1979**, 38, 1795
[16] J. B. Foresman, A. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods (2nd edition), Pittsburgh, PA, Gaussian Inc.
[17] J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, *Int. J. Quantum Chem.*, Suppl. Y-11, **1977**, 149, 149
[18] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 618

jusqu'au degré 2. Dans ce cas, l'énergie donnée par la procédure est donnée par la formule suivante :

$$E_{MP2} = E_{HF} + \sum_{i}^{occ} \sum_{j>i}^{occ} \sum_{a}^{vir} \sum_{b>a}^{vir} \frac{[(ij|ab) - (ia|jb)]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

ε_i étant l'énergie de l'orbitale i.

Cependant, cette méthode, par essence, n'est pas variationnelle, et les résultats peuvent osciller autour de l'énergie réelle sans même assurance d'obtenir convergence.

Enfin, la dernière méthode de choix, nommée Théorie des Clusters Couplés (CC)[19], consiste à considérer que la fonction d'onde réelle peut s'exprimer à partir de la fonction d'onde Hartree-Fock :

$$\Psi = e^T \Psi_{HF}$$

où T est un opérateur défini comme la somme des n opérateurs (T_n) générant chacun tous les déterminants correspondants à n excitations à partir du déterminant de référence. L'avantage d'une telle approche est que, pour un T_n donné, l'expression de e^{T_n} peut être approchée par un développement limité :

$$e^{T_n} = 1 + T_n + \frac{{T_n}^2}{2!} + \cdots$$

Ci-dessous est donné un tableau récapitulatif de ces méthodes, auquel est rajouté les deux autres méthodes qui sont au cœur de cette thèse et qui seront explicitées dans les prochains chapitres : la DFT et la DMRG. Dans le tableau sont présentés les inconvénients majeurs de toutes les méthodes, ainsi que leur *scaling*, c'est-à-dire l'évolution de leur temps de calcul en fonction de la taille de la base utilisée. À noter que m est un paramètre de la méthode DMRG qui sera explicité dans le chapitre qui lui est consacré (chapitre 2).

[19] R. J. Bartlett, G. D. Purvis III, *Int. J. Quantum Chem.*, **1978**, 14, 561

Méthode	Inconvénients majeurs	Scaling
HF	Pas de corrélation dynamique et non-dynamique Mono-déterminantal	N^4
MCSCF	Erreurs de minima possibles Sélection arbitraire des orbitales de l' « active space »	N^6
CI	Pas de « size-consistency »	N^6 (CISD)
MP	Pas variationnel Pas de convergence assurée Dépend fortement du choix de la fonction d'onde de référence	N^5 (MP2) N^7 (MP4)
CC	CCSD(T)[20] pas variationnel	N^7 (CCSD(T))
DFT	Choix arbitraire de la fonctionnelle	N^3 ou N^4
DMRG	Interprétation des résultats obtenus	$N^2m^4 + N^3m^3$

[20] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87, 5968

Chapitre 2 : La méthode DMRG (Density Matrix Renormalization Group)

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'algorithme DMRG (Density Matrix Renormalization Group) et expliciter précisément comment l'appliquer à des problèmes de chimie quantique. Après un court historique de l'évolution de l'algorithme et une présentation de l'état de l'art de ses applications jusqu'ici, nous présenterons le problème de la particule dans une boîte puis nous montrerons schématiquement comment l'algorithme DMRG permet de le résoudre. Enfin, nous détaillerons toutes les étapes de l'algorithme, dans le but d'en donner une vision claire et précise.

2.1 Introduction et état de l'art

2.1.1 Introduction

Les bases de l'algorithme DMRG ont été mises en place par White en 1992.[21] White s'inspira de l'algorithme RG (Renormalization Group) de Wilson[22], développé au départ dans le domaine de la physique quantique, et en particulier de la physique de la matière condensée. L'algorithme RG de Wilson a été utilisé pour la première fois pour résoudre le problème dit de Kondo[23], dans lequel l'interaction entre une impureté magnétique et le métal non magnétique qui l'entoure est modélisée. Formellement, il s'agit de modéliser une interaction ferro- ou anti-ferromagnétique entre un spin $\frac{1}{2}$ (l'impureté) et une bande de conduction d'électrons *s* non-interagissants (représentant le métal non magnétique). Wilson, en utilisant son algorithme RG, parvint à calculer le comportement de la susceptibilité magnétique du système quand sa température T tend vers 0 K, ce qui n'avait jamais été effectué auparavant de manière satisfaisante.[22]

Immédiatement après ce succès, d'autres groupes ont tenté d'appliquer le même algorithme à des systèmes plus complexes, et en particulier des systèmes à électrons fortement interagissants (ce qui n'est pas le cas du problème de Kondo), tels que les modèles de type « réseaux quantiques ». Dans ce type de modèles, des particules sont réparties sur un réseau rigide. Ces particules peuvent par exemple être des électrons répartis sur un réseau d'atomes : dans ce cas, le système électronique peut être décrit grâce à une base d'orbitales atomiques. Ce principe est à la base de la théorie Hartree-Fock, utilisée principalement pour décrire les propriétés électroniques des atomes et des molécules. En effet, dans la plupart des molécules, il est très souvent possible d'identifier

[21] S. R. White, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 69, 19, 2863
[22] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.*, **1975**, 47, 773
[23] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.*, **1964**, 32, 37

clairement orbitales vides et orbitales remplies car le « gap » est grand. Cependant, dans le cas des solides, et en particulier des métaux, les électrons peuvent être délocalisés très fortement, et le « gap » peut devenir très faible, voire nul. Dans ce type de cas, utiliser une description « localisée » fondée sur le modèle des orbitales atomiques devient alors inadéquat. Pour améliorer la description de ces systèmes solides, de nombreux modèles ont donc vu le jour. Ces modèles, dans lesquels les électrons interagissent fortement, sont fondés sur des approximations plus ou moins grandes, et prennent en compte seulement un nombre réduit d'orbitales autour du niveau de Fermi (parfois seulement une seule). Par exemple, dans le modèle de Hubbard, qui est le modèle le plus simple pour décrire le comportement d'électrons dans un solide, le réseau est à une dimension et les électrons n'interagissent que s'ils sont sur le même site du réseau (c'est-à-dire sur le même atome).
Ces modèles, malgré leur simplicité, permettent de décrire correctement certains systèmes, et leur résolution est donc un cas d'étude important pour toute nouvelle technique de calcul.

Cependant, à la surprise de la communauté des physiciens, l'algorithme RG échoua à résoudre correctement le problème du modèle de Hubbard[24], ainsi que le problème de la « particule dans une boîte »[21] alors que ces problèmes peuvent être résolus analytiquement ! L'algorithme RG tel qu'il a été développé par Wilson possède donc un spectre d'applications extrêmement réduit. La raison fondamentale de l'échec de cet algorithme fut explicitée clairement par White en 1992, et ce dernier proposa alors une nouvelle procédure qui devait corriger les défauts qu'il avait identifiés. White propose donc un nouvel algorithme, dit DMRG (Density Matric Renormalization Group), qui conserve l'idée de base de l'algorithme RG de Wilson, dans lequel l'espace de Hilbert est volontairement tronqué. En effet, même dans des modèles simplistes comme le modèle de Hubbard, dès qu'un grand nombre d'atomes (et donc d'orbitales) est ajouté au système, l'hamitonien correspondant prend des proportions énormes. La résolution directe du problème (i.e. obtenir l'énergie de leur état fondamental et/ou de leurs premiers états excités), qui passerait par la diagonalisation exacte de cet hamiltonien, devient donc très difficile, voire impossible. Cependant, une autre approche a pour but de contourner ce problème en tentant de simplifier cette diagonalisation, souvent trop coûteuse en temps de calcul et en mémoire. C'était dans ce but que l'algorithme RG avait été mis en place, et l'algorithme DMRG se fonde également sur ce principe. L'idée fondamentale de l'algorithme est donc de réduire la taille de l'espace de Hilbert du système et donc par-là même de l'hamiltonien associé, pour rendre la diagonalisation faisable.

Tout en conservant la structure de l'algorithme de Wilson, White l'améliore en y intégrant un nouveau critère de sélection des états « les plus importants » de l'espace de Hilbert. Pour cela, il propose d'utiliser la matrice densité (density matrix, DM)[21].

[24] C. Dasgupta, P. Pfeuty, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **1981**, 14, 717

L'algorithme RG devient donc DMRG, et est utilisé avec succès pour la première fois par White en 1992 pour résoudre le problème de la particule dans une boîte et le modèle de réseau quantique d'Heisenberg[21,25], puis en 1993 pour le problème de localisation d'Anderson, qui est une version plus complexe du modèle de Kondo[26]. Depuis lors, l'algorithme DMRG a été grandement utilisé en physique quantique[27], mais son spectre d'application a également été largement étendu à d'autres domaines tels que la physique nucléaire ou la chimie quantique[28], cette dernière nous intéressant plus particulièrement ici. Plusieurs revues ont déjà été spécifiquement consacrées à la DMRG et à ses applications.[26,28,29]

Durant ces travaux de thèse, nous avons développé un programme DMRG en langage FORTRAN. Nous allons ici tout d'abord présenter schématiquement la méthode DMRG dans le cas général, en se basant sur l'exemple simple du problème de la particule dans une boîte. Ensuite, nous détaillerons toutes les étapes de l'algorithme dans le cas spécifique des systèmes chimiques. Les informations disponibles dans la littérature étant diverses, lacunaires et parfois contradictoires, nous nous efforcerons ici d'expliquer la méthode de la façon la plus claire et précise possible. Nous présenterons ensuite brièvement la structure de l'algorithme que nous avons développé au laboratoire.

2.1.2 État de l'art

2.1.2.1 Développements ultérieurs

Les premières applications de l'algorithme DMRG ayant montré que l'algorithme était particulièrement prometteur pour décrire des particules interagissant sur un réseau, l'algorithme connut un grand essor dans les années 1990 où il fut confronté à de nombreux problèmes de type « réseaux quantiques » de plus en plus complexes, avec toujours d'excellents résultats. Parmi ceux-ci, on peut citer le modèle t-J[30], les systèmes de spins frustrés[31] ou comportant une part de hasard[32], les systèmes à température non nulle[33] ou à deux dimensions[31], ainsi que des systèmes mixtes fermions-bosons[34]. Brédas a également amélioré l'algorithme de façon à pouvoir exploiter les symétries de certains systèmes et d'en calculer facilement les premiers états excités.[35]

---

[25] S. R. White, D. A. Huse, *Phys. Rev. B*, **1993**, 48, 6, 3844
[26] R. M. Noack, S. R. White, *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 15, 9243
[27] K. Hallberg, arXiv:cond-mat/9910082, **1999**
[28] K. A. Hallberg, *Advances in Physics*, **2006**, 55, 477
[29] U. Schollwöck, *Rev. Mod. Phys.*, **2005**, 77, 259 ; K. H. Marti, M. Reiher, *Z. Phys. Chem.*, **2010**, 224, 583
[30] L. Chen, S. Moukouri, *Phys. Rev. B*, **1996**, 53, 4, 1866
[31] S. R. White, *Phys. Rev. B*, **1996**, 77, 3633
[32] K. Hida, *J. Phys. Soc. Jpn*, **1996**, 65, 4, 895
[33] R. J. Bursill, T. Xiang, G. A. Gehring, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1996**, 8, L583
[34] E. Jeckelmann, S. R. White, *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 11, 6376
[35] S. Ramasesha, S. K. Pati, H. R. Krishnamurthy, Z. Shuai, J. L. Brédas, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 11, 7598

En dehors des modèles de réseaux quantiques, l'algorithme a été également utilisé en physique nucléaire pour décrire des phénomènes de supraconductivité[36] et pour étudier le modèle en couches du noyau atomique.[37] Une version dépendante du temps a été développée pour l'étude de systèmes hors d'équilibre.[38] L'algorithme a également permis d'étudier des modèles classiques à deux dimensions, en utilisant la notion de matrices de transfert (algorithme TMRG).[39]
Au départ, l'algorithme a été formulé dans l'espace dit « réel », où les états de base de l'espace vectoriel (à une ou deux dimensions) dans lequel évoluent les particules sont les vecteurs propres de l'opérateur position. Cependant, Xiang a montré qu'il était aussi possible de formuler l'algorithme dans l'espace des moments, dans lequel les états de base de l'espace vectoriel sont les vecteurs propres de l'opérateur quantité de mouvement : c'est l'algorithme MS-DMRG.[40]

2.1.2.2 Développements en chimie quantique

La formulation de l'algorithme DMRG dans l'espace des moments fut la première étape vers son utilisation dans des problèmes de chimie quantique. En effet, l'hamiltonien décrivant un système de chimie quantique comporte deux parties : une partie d'énergie potentielle, dépendant donc de la position de la particule considérée, mais également une partie d'énergie cinétique qui dépend de la vitesse (et donc du moment) de cette même particule. Il était donc nécessaire d'avoir une bonne connaissance du comportement de l'algorithme dans les deux espaces pour effectuer correctement son adaptation pour résoudre des problèmes de chimie quantique.
Le groupe de Fano fut le premier à utiliser la DMRG pour étudier les propriétés électroniques d'un système chimique en utilisant l'hamiltonien semi-empirique de Pariser-Parr-Pople pour modéliser une chaîne polyénique cyclique.[41] Peu de temps après, White lui-même utilisa son algorithme pour décrire la molécule d'eau : c'est la première procédure DMRG ab initio (QC-DMRG), où l'hamiltonien de départ de l'algorithme est obtenu par un simple calcul de type Hartree-Fock (HF).[42] Ces résultats préliminaires furent très encourageants, et ont par la suite été confirmés par d'autres groupes sur d'autres systèmes simples : l'algorithme DMRG rivalise avec les techniques de modélisation existantes les plus performantes comme l'interaction de configurations (CI) ou les clusters couplés (CC).[39,41,43,44,45] Devant ce succès, dans les années 2000, l'algorithme se popularise dans la communauté des chimistes théoriciens. Mitrushenkov est le premier à tester l'algorithme sur un système comprenant un métal de transition

[36] J. Dukelsky, G. Sierra, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 83, 1, 172
[37] J. Dukelsky, S. Pittel, *Phys. Rev. C*, **2001**, 63, 061303-1
[38] M. A. Cazalilla, J. B. Marston, *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 88, 25, 256403
[39] T. Nishino, *J. Phys. Soc. Jpn*, **1995**, 64, 10, 3598
[40] T. Xiang, *Phys. Rev. B*, **1996**, 53, 16, 445
[41] G . Fano, F. Ortolani, L. Ziosi, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 22, 9246
[42] S. R. White, L. R. Martin, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 9, 4127
[43] C. Daul, I. Ciofini, S. Daul, S. R. White, *Int. J. Quant. Chem.*, **2000**, 79, 331
[44] G. K.-L. Chan, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 11, 4462
[45] G. K.-L. Chan, M. Kállay, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 13, 6110

(Cr_2)[46], suivi par Reiher et Yanai, qui modélisent correctement des complexes de métaux de transition.[47] Une version plus rapide et parallélisée de l'algorithme a été développée par Chan[48], qui l'utilisa par la suite pour étudier des systèmes chimiques de grande taille à forte corrélation non-dynamique, comme des chaînes de molécules de dihydrogène.[49] Une version adaptée pour la symétrie et le spin a également été développée.[50] Il est aussi possible d'inclure dans l'algorithme des effets relativistes, ce qui est nécessaire pour obtenir une description précise de systèmes comportant des noyaux de grande taille.[51]

Plus récemment, l'algorithme DMRG a été utilisé pour modéliser une réaction photochimique d'ouverture de cycle par le calcul d'états excités[52], calculer des constantes de couplage hyperfin[53], visualiser des densités de spin[54] ou étudier la structure électronique complexe du site actif d'un métalloenzyme ayant un rôle clé dans la photosynthèse[55].

2.1.2.3 Etudes et améliorations de l'algorithme

Le comportement de l'algorithme (temps de calcul, convergence) est complexe, et n'a pas été compris ni étudié immédiatement après son introduction dans la communauté scientifique. C'est surtout depuis le début des années 2000 que des études ont été effectuées et des améliorations proposées.
White imagina assez rapidement qu'effectuer une étape préliminaire de réarrangement et/ou localisation des orbitales moléculaires avant de lancer l'algorithme permettrait une convergence plus rapide[34], mais les quelques essais menés par Daul et al. n'ont pas été concluants.[43] Cependant, ultérieurement, des propositions de réarrangement d'orbitales[56] et de localisation[56] améliorant les performances de l'algorithme ont été émises. Legeza a utilisé des notions d'entropie quantique, et en particulier l'entropie de von Neumann pour étudier et améliorer la convergence de l'algorithme.[57] Après avoir parallélisé l'algorithme, Chan a également étendu son champ d'applications afin qu'il puisse traiter des orbitales non-orthogonales et des opérateurs non hermitiens.[58] Le groupe de Reiher a également étudié en profondeur l'algorithme : par exemple,

---

[46] A. O. Mitrushenkov, G. Fano, F. Ortolani, R. Linguerri, P. Palmieri, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, 15, 6815
[47] K. H. Marti, I. M. Ondík, G. Moritz, M. Reiher, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 014104 ; Y. Kurashige, T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 234114
[48] G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 3172
[49] J. Hachmann, W. Cardoen, G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 144101
[50] D. Zgid, M. Nooijen, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 014107
[51] G. Moritz, A. Wolf, M. Reiher, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 184105
[52] F. Liu, Y. Kurashige, T. Yanai, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, 9, 4462
[53] T. Nguyen Lan, Y. Kurashige, T. Yanai, *J. Chem. Theory Comput.*, **2014**, 10, 1953
[54] K. Boguslawski, K. H. Marti, Ö. Legeza, M. Reiher, *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, 8, 1970
[55] Y. Kurashige, G. K.-L. Chan, T. Yanai, *Nature Chemistry*, **2013**, 5, 660
[56] G. Moritz, B. A. Hess, M. Reiher, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 024107 ; A. O. Mitrushenkov, R. Liguerri, P. Palmieri, G. Fano, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119, 4148
[57] I. Bengtsson, K. Zyczkowski, *Geometry of Quantum States: An Introduction to Quantum Entanglement* ; Ö. Legeza, J. Sólyom, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 195116 ; Ö. Legeza, J. Sólyom, *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, 205118
[58] G. K.-L. Chan, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 204101

l'influence de la manière dont l'environnement est formé[59], la relation entre états DMRG et déterminants de Slater[60], ainsi qu'un protocole d'extrapolation de l'énergie exacte[61] ont été analysés.

Nous allons maintenant illustrer notre propos (très théorique et général jusqu'ici) en considérant le problème de la « particule dans une boîte ». Tout d'abord, nous effectuerons un rappel théorique du problème, et nous montrerons comment il peut être résolu simplement de manière analytique.

2.2 L'algorithme DMRG

Préliminaires : Résolution analytique du problème de la particule dans une boîte

Considérons tout d'abord un exemple classique : la « particule dans une boîte ». Dans ce problème, une particule évolue dans un puits de potentiel à une dimension. Le puits est centré en x = 0, et il s'étend sur la région -a<x<a, pour laquelle le potentiel est pris égal à 0 (schéma 2.1). Partout ailleurs sur l'axe, le potentiel est considéré infiniment grand. C'est un exemple simple pour lequel l'équation de Schrödinger peut être résolue de manière analytique, et qui permet de montrer la différence entre les comportements dits « classiques » et ceux dits « quantiques ». En effet, nous allons montrer que dans ces conditions, l'énergie de la particule ne peut pas avoir n'importe quelle valeur, mais seulement *certaines* (en quantité infinie, mais dénombrable) qui dépendent des paramètres du problème. Ce phénomène représente effectivement la discrétisation de l'ensemble des énergies accessibles par la particule. Ces quantités d'énergie, singularisées, sont alors appelées des *quanta* d'énergie, à l'origine du mot « quantique ».

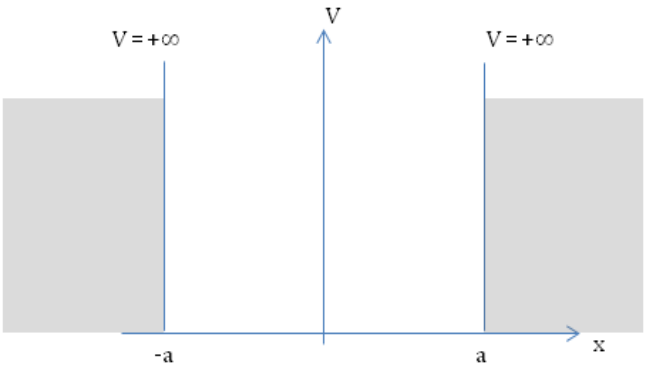


Schéma 2.1 La particule dans une boîte

La particule ne pouvant pas posséder un potentiel infini, elle ne peut pas pénétrer dans la zone où V=+∞, et donc dans cette zone, obligatoirement, $\psi = 0$. Résoudre le problème se ramène donc à résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire à une dimension dans

[59] G. Moritz, M. Reiher, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 034103
[60] G. Moritz, M. Reiher, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 244109
[61] K. H. Marti, M. Reiher, *Mol. Phys.*, **2010**, 108, 501

le « puits », où V = 0. On rappelle que cette équation se présente alors sous la forme :

$$-\frac{\hbar}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\,\psi(x)$$

Cette équation différentielle du second ordre admet une solution de la forme

$$\psi(x) = A\cos(kx) + B\sin(kx), \quad \text{avec } k = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2.2)$$

où A et B sont des constantes, que nous pouvons prendre réelles ici, et qu'il importe maintenant de déterminer. Pour cela, nous pouvons utiliser la condition aux limites. En effet, la fonction d'onde est une fonction continue de x, et donc nous avons :

$$\lim_{\substack{x\to a^- \\ x\to -a^+}} \left(\psi(x)\right) = 0$$

En injectant cette condition dans l'équation (2.2), on obtient donc deux égalités :

$$\begin{cases} A\cos(ka) + B\sin(ka) = 0 \\ -A\cos(ka) + B\sin(ka) = 0 \end{cases}$$

$$\text{d'où } \begin{cases} A\cos(ka) = 0 \\ B\sin(ka) = 0 \end{cases}$$

Le premier couple de solutions est trivial : A=0 et B=0, ce qui donne la solution non normalisable $\psi = 0$.
Ensuite, comme il ne peut pas exister de valeur de ka pour laquelle $\cos(ka) = \sin(ka) = 0$, on a donc deux autres couples de solutions possibles :

$$\begin{cases} A = 0 \\ ka = 0[\pi] \end{cases} \text{ ou } \begin{cases} B = 0 \\ ka = \frac{\pi}{2}[\pi] \end{cases}$$

En supposant $a \neq 0$ et en posant L=2a, le cas $ka = 0[\pi]$ équivaut à $k = \frac{2n\pi}{L}$, et le cas $ka = \frac{\pi}{2}[\pi]$ équivaut à $k = \frac{2(n+1)\pi}{L}$, avec n étant tout entier relatif.
On observe donc que les conditions aux limites, loin de nous donner les valeurs de A et B, sont en fait mathématiquement à l'origine de la quantisation de l'énergie. En effet, seules certaines valeurs de k sont accessibles, et donc seules certaines valeurs de E le sont. Pour ψ, on obtient donc deux classes de solutions, une classe de fonctions impaires

:

$$\psi_{n,impaire}\ (x) = A\cos\left(\frac{2(n+1)\pi}{L}x\right),\ \text{avec } n\in\mathbb{N}$$

et une classe de fonctions paires :

$$\psi_{n,paire}\ (x) = B\cos\left(\frac{2n\pi}{L}x\right),\ \text{avec } n\in\mathbb{N}^*$$

où A et B sont des constantes que l'on peut finalement obtenir par normalisation de la fonction d'onde. On a alors :

$$A = B = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

On peut rassembler les fonctions paires et impaires dans une seule expression de la fonction d'onde :

$$\psi_n(x) = A\cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right),\ \text{avec } n\in\mathbb{N}^* \qquad (2.3)$$

À chaque valeur de n est donc associée une fonction d'onde donnée, et donc une valeur d'énergie pour la particule, telle que

$$E_n = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar\pi n}{L}\right)^2,\ \text{avec } n\in\mathbb{N}^*$$

On observe donc simplement que, contrairement à l'intuition et aux résultats qu'on obtiendrait par la physique « classique », une particule évoluant dans un puits de potentiel ne peut posséder que certaines valeurs d'énergie, fixées par les données du problème, et qu'en fonction de cette énergie la particule n'a pas la même probabilité de se trouver à n'importe quel endroit du puits, comme on le voit en traçant graphiquement par exemple $\psi_2(x)$ pour -a<x<a.[62]

[62] On remarque que la fonction présente des nœuds : il existe des endroits du puits où la molécule ne *peut* pas être. Ceci est une différence notable d'avec le cas classique.

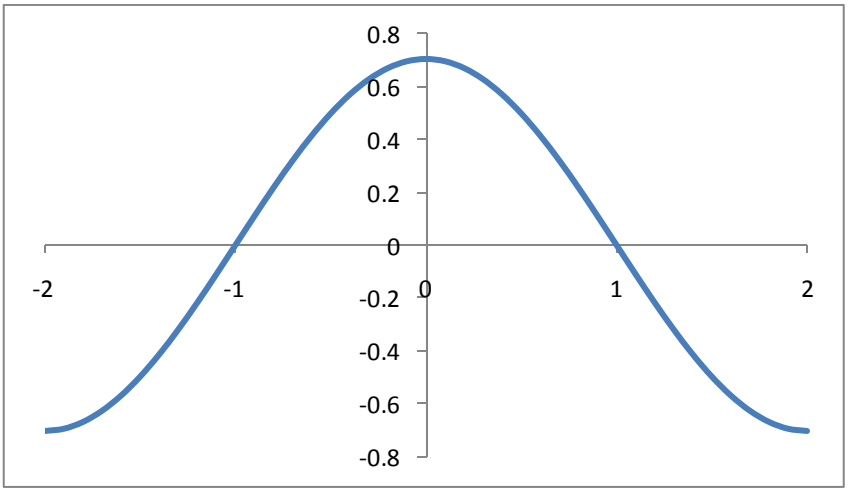


Figure 2.4 Graphe de $\psi_2(x)$ pour -a<x<a avec a=2.

Nous allons donc maintenant expliciter schématiquement l'algorithme DMRG en montrant comment il permet de résoudre le problème de la particule dans une boîte. Nous allons tout d'abord présenter le principe général de l'algorithme RG de Wilson, et expliciter pourquoi il ne permet pas d'obtenir de bons résultats dans ce cas précis. Ensuite, nous détaillerons comment pallier ce problème en utilisant la matrice densité (DM) de Wilson. Enfin, nous préciserons comment l'algorithme peut être adapté pour résoudre des problèmes de chimie quantique. Il ne sera pas question dans cette partie de détailler précisément (mathématiquement) les différentes étapes de l'algorithme (ce sera l'objet de la partie 2.3) mais de présenter dans un premier temps une vue d'ensemble de l'algorithme et des principes sur lesquels il repose. L'ensemble de ces explications se fondent sur les références 44, 46 et 60. Nous n'aborderons pas en détail dans cette thèse le sujet des performances de l'algorithme, ni comment il a été ou pourrait être amélioré.

2.2.1 Méthode RG

2.2.1.1 Principe

La méthode RG est une méthode itérative où le système que l'on tente de modéliser est construit pas à pas. Pour appliquer cette méthode à un système « continu » tel que la particule dans une boîte, il convient donc tout d'abord de le discrétiser. Ici, cela revient à diviser le puits de potentiel dans lequel la particule évolue en une chaîne à une dimension de N « sites » différents (schéma 2.5).

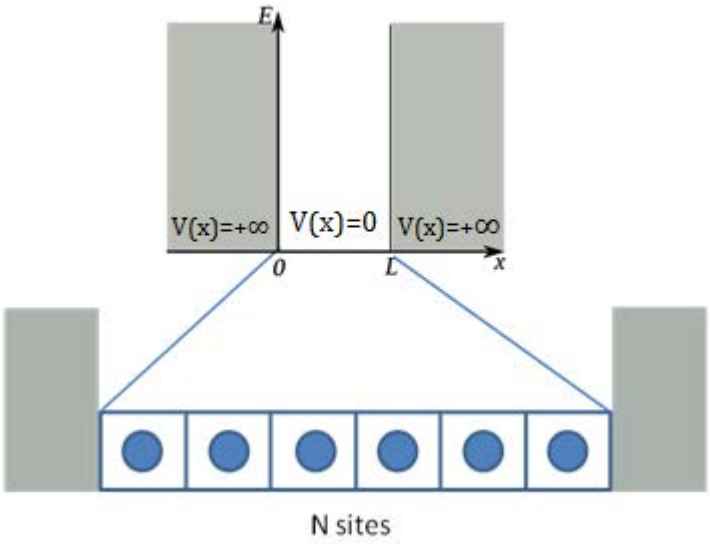


Schéma 2.5 : Discrétisation de la « boîte »

L'hamiltonien $H = (H_{ij})$ de notre système a alors la forme suivante[63], i et j étant les indices des sites et variant de 1 à N :

$$H_{ij} = \begin{cases} 2 & \text{si } i = j \\ -1 & \text{si } |i-j| = 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Partant du premier site, qui constitue notre système S de départ, nous allons petit à petit ajouter les sites suivants, et donc à chaque étape multiplier le nombre de degrés de libertés (i.e. d'états accessibles) du système. Si nous continuons cette procédure jusqu'au bout de la chaîne, nous obtiendrons alors l'hamiltonien total du système, qui nous donne après diagonalisation valeurs propres (et donc énergies) et vecteurs propres (fonctions d'onde) correspondants. Le problème est que la taille de l'espace de Hilbert dans lequel

[63] Cet hamiltonien correspond à la discrétisation de l'opérateur dérivée seconde.

nous nous trouvons augmente ici linéairement[64] avec le nombre N de sites : l'hamiltonien considéré devient donc impossible à diagonaliser correctement dans des temps raisonnables pour de grandes valeurs de N.

Cependant, tous les états accessibles du système ne nous intéressent pas forcément. En effet, imaginons par exemple que l'on désire décrire l'état fondamental du système. Dans la fonction d'onde correspondante, la grande majorité des états accessibles ne sont représentés que très faiblement, car ces états eux-mêmes sont très différents de l'état fondamental. L'idée de Wilson est donc de ne pas tenir compte de ces nombreux états qui sont extrêmement peu représentatifs de l'état fondamental. Ceci allègera alors grandement le calcul tout en maintenant une précision élevée. Dans ce but, Wilson a proposé de mettre en place une limite au nombre d'états que l'on décide de conserver, qui est notée *m.* Si, lors de l'ajout d'un site i, le nombre d'états du système décrit dépasse cette limite, alors une sélection est effectuée pour éliminer l'excès d'états, et ainsi revenir à seulement *m* états. On tronque donc volontairement l'espace de Hilbert du système. Plus concrètement, l'algorithme se déroule de cette façon (schéma 2.6) :



Schéma 2.6 Une micro-itération

- Partant d'un site unique, constuire un système S de plus en plus complexe en rajoutant des sites les uns après les autres, jusqu'à obtenir un hamiltonien H_S qui s'exprime dans une base B_S de m états
- Rajouter à S un seul site i supplémentaire (le « blocking »), de manière à obtenir un nouveau système S⊗i dont l'hamiltonien $H_{S⊗i}$ est développé sur m+1 états (base $B_{S⊗i}$)
- Diagonaliser $H_{S⊗i}$ de façon à obtenir m+1 vecteurs propres et valeurs propres associées
- Conserver seulement m de ces m+1 vecteurs propres. Si l'on veut trouver l'état fondamental, d'énergie la plus basse, on choisit les m vecteurs propres dont les valeurs propres sont les plus faibles. On obtient donc de facto une nouvelle base B_R de *m* états.
- Renormaliser $H_{S⊗i}$ (ainsi que les autres opérateurs nécessaires ou voulus) afin de l'obtenir exprimé dans la nouvelle base. On obtient alors le nouvel hamiltonien H_R décrivant S⊗i dans la base B_R, et l'on peut recommencer la procédure à la deuxième étape.

L'ensemble de ces étapes est appelé « micro-itération ». Une fois que tous les sites ont été

[64] Exponentiellement pour des systèmes interagissants.

ajoutés, la valeur d'énergie recherchée est obtenue.

2.2.1.2 Limitations

Il s'avère que cette procédure, bien qu'efficace pour résoudre le problème de Kondo, ne donne pas de résultat concluant quand elle est appliquée au problème de la particule dans une boîte. Ceci peut se comprendre simplement et sans calculs.

Prenons par exemple un nombre total de sites N=8 (nous garderons ce nombre tout au long du chapitre par souci de cohérence). Quand la moitié du système aura été construite, on obtiendra une fonction d'onde pour l'état fondamental proche de la fonction d'onde théorique en ce point $\psi(i) = \sin(\frac{\pi i}{\frac{N}{2}})$ (voir équation 2.3).[65]

En particulier, pour $i = \frac{N}{2}$, la fonction d'onde tombera à zéro du fait des conditions aux limites qui ont été vues précédemment. Donc, lors de la renormalisation de l'hamiltonien, les états qui seront conservés ne seront que très peu développés sur le site situé en bout de chaîne. Ce site n'est donc pas représenté de manière significative dans la nouvelle base obtenue après renormalisation. Or, dans le résultat théorique final, lorsque les N sites seront pris en compte, le maximum de la fonction d'onde de l'état fondamental $\psi(i) = \sin(\frac{\pi i}{N})$est obtenu justement pour $i = \frac{N}{2}$ (figure 2.7).

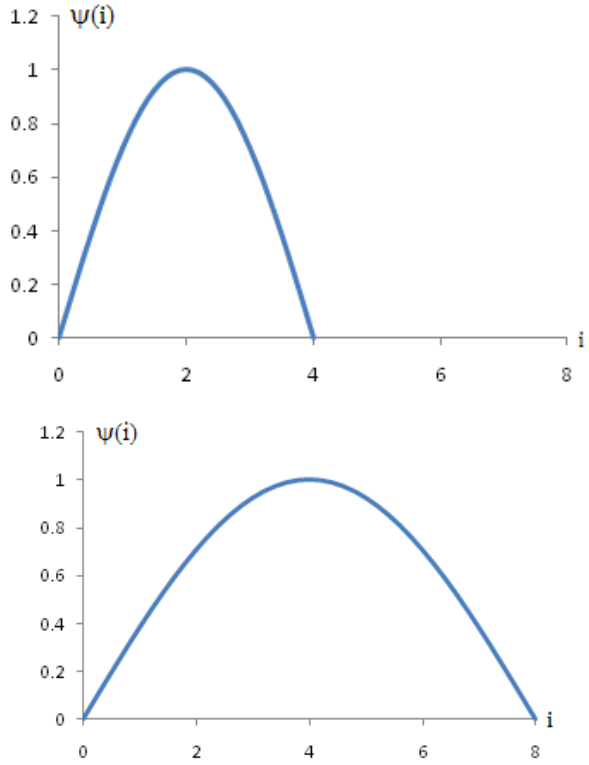


Figure 2.7 En haut, graphe de $\psi(i)$ après ajout de 4 sites. En bas, graphe de $\psi(i)$ après ajout de tous les sites (N=8).

[65] La formule est légèrement différente par rapport à la partie *Préliminaires* de la partie 2.2 car nous avons effectué un changement de variable.

Comme le site $i = \frac{N}{2}$ a déjà été ajouté précédemment, mais très peu pris en compte à ce moment-là, il semble donc difficile de le faire « réapparaître » de manière aussi importante alors qu'il a été presque totalement éliminé au préalable.

Dans cet exemple simple le problème qui se pose dans l'algorithme de RG de Wilson apparaît clairement : on voit comment le fait de ne pas avoir pu « prévoir » au moment de l'ajout du site que ce dernier aurait une importance à un stade ultérieur de l'algorithme a causé l'échec de la procédure. Le problème vient donc du critère qui fixe quels sont les états qui seront conservés : de toute évidence, conserver les états qui représentent le mieux le système à un instant donné n'est pas toujours suffisant, et l'on peut aisément imaginer que ce sera d'autant plus le cas lors de systèmes interagissants, dans lesquels un site ajouté ultérieurement pourrait avoir une influence lointaine sur un site préalablement ajouté. Ce défaut majeur a été corrigé par White et Noack. Nous allons maintenant expliciter la méthode que ces auteurs ont développée afin d'obtenir un algorithme efficace, tout en conservant l'idée du RG de Wilson.

2.2.2 La Density Matrix de White

2.2.2.1 Principe de la Density Matrix

Dans le but d'améliorer l'algorithme RG de Wilson afin de pouvoir l'utiliser sur une gamme de systèmes plus large, White et Noack ont proposé une modification dans la façon de sélectionner les m états conservés lors de la procédure. En effet, ils se sont rendu compte qu'il n'y avait pas d'autre choix que de prendre en compte d'une façon ou d'une autre les sites qui n'avaient pas encore été rajoutés au système, car sinon, comme expliqué précédemment, on risquait d'éliminer des états qui pourraient être importants par la suite. White a donc cherché à mettre au point un critère permettant d'approximer l'influence des sites « manquants » au système pour en quelque sorte prédire quels états seraient primordiaux lors de l'ajout des sites ultérieurs.
Il donne à ces sites manquants le nom d'*environnement*, l'union de cet environnement et du système, qui lui est complémentaire, étant appelé *univers* (schéma 2.8). Les sites de l'environnement seront par la suite toujours représentés en jaune, ceux du système en bleu et ceux de l'univers dans sa globalité en orange. Dans notre exemple, l'univers comportera 8 sites.

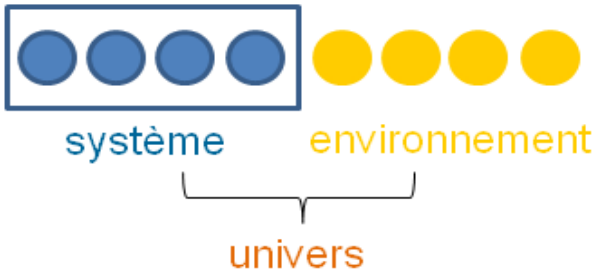


Schéma 2.8 Système, environnement et univers.

Le critère que White propose passe par le calcul d'une matrice densité (density matrix, DM), d'où l'acronyme DMRG. White a même pu montrer que ce critère est le plus performant possible, puisqu'il minimise au mieux l'erreur effectuée en réduisant la taille de l'espace de Hilbert[21].

Après avoir obtenu les valeurs propres et vecteurs propres de l'hamiltonien du système, et donc au moment de sélectionner lequels de ces états sont les plus « importants », l'idée est d'utiliser une matrice densité, qui contient toute l'information nécessaire pour chaque site, information contenue dans la fonction d'onde que l'on vient d'obtenir. Ici, il convient d'utiliser en particulier une matrice densité dite *réduite*, notée $\rho_{réd}$, qui est un outil mathématique permettant efficacement de *projeter* l'environnement sur le système afin de prendre en compte son influence. $\rho_{réd}$ se calcule à partir de ρ_{tot} de la façon suivante :

$$\rho_{tot} = |\psi\rangle\langle\psi|$$
$$\rho_{réd} = Tr_E(\rho_{tot}) \qquad (2.9)$$

De cette façon, l'idée fondamentale de la troncature de la base de l'espace de Hilbert est donc conservée, et seule la méthode de sélection des états est modifiée.

La matrice densité réduite permet de quantifier l'influence de l'environnement sur les états du système. Les valeurs propres de cette matrice densité réduite correspondent aux états du système les plus probables (i.e. qui ont le plus grand poids) dans l'état fondamental de l'univers tout entier, en prenant donc en compte indirectement les états à venir. Nous détaillerons comment obtenir et utiliser cet outil, ce à quoi la matrice densité réduite correspond, dans la partie 2.3.3.4.



Schéma 2.10 Renormalisation (ou sélection d'états) du système (S) en système S_R. On a m<m'. Cette renormalisation est effectuée à partir de la projection de l'environnement (E) sur S grâce à la matrice densité réduite. Cette projection est dénotée par la flèche courbe. Le processus permet de conserver les m états les plus « proches » de l'état recherché.

2.2.2.2 Balayages

D'après la formule (2.9), nous pouvons voir que, pour calculer la matrice densité réduite, nous avons besoin de l'expression de la fonction d'onde développée dans la base de l'environnement. Or, dans la version de l'algorithme de Wilson, nous n'avons pas connaissance de quoi que ce soit à propos de l'environnement. Pour pouvoir utiliser la technique de la matrice densité réduite, il va donc nous falloir « calculer » l'environnement. Dans le cas particulier de la particule dans une boîte, l'univers est symétrique, et nous pouvons donc utiliser comme description de l'environnement le symétrique du système. Le système S et l'environnement E joueront donc le même rôle jusqu'au moment de la sélection des états, où l'environnement sera projeté sur le système pour former la matrice densité réduite et ainsi obtenir le système renormalisé S_R. Puis, le système continuera de grandir, tandis que l'environnement nécessaire à la projection se réduira peu à peu (schéma 2.11).

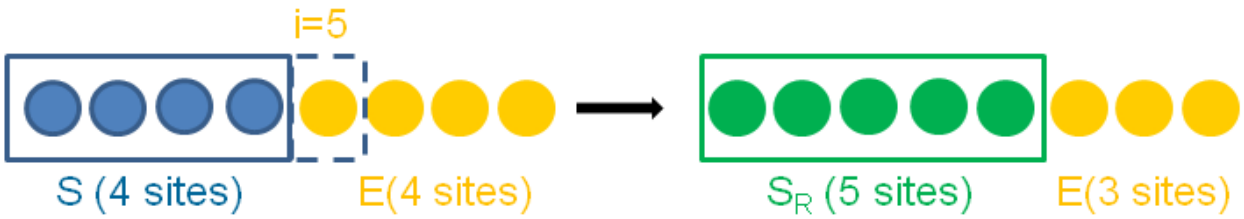


Schéma 2.11 Ajout d'un site au système : le système S grandit, l'environnement E se réduit.

Par rapport à l'algorithme de RG simple, la précision de la description du système est ici améliorée de façon considérable : en effet, grâce à l'environnement, on peut décrire le système de manière optimale pour la valeur de m donnée. Une fois que tous les sites ont été ajoutés, le système est donc décrit correctement, et l'environnement est également obtenu indirectement en prenant le symétrique du système (schéma 2.12).

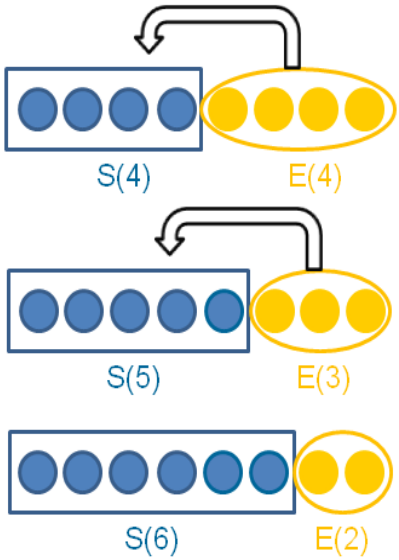


Schéma 2.12 Les systèmes de différentes tailles sont tous conservés au fur et à mesure que des sites sont ajoutés,et ce jusqu' au bout de la chaîne. L'environnement est obtenu comme symétrique du système. Entre parenthèses, le nombre de sites dans chaque ensemble.

Cependant, une fois que l'on est arrivé au bout de la chaîne de sites[66], on peut très bien imaginer utiliser le système que l'on vient d'obtenir pour améliorer la description de l'environnement. En effet, si l'on effectue la même procédure que précédemment, mais en échangeant les rôles entre le système et l'environnement, nous allons utiliser le système S dont la description vient d'être améliorée pour améliorer la description de l'environnement E, qui devient notre souveau « système » (schéma 2.13)

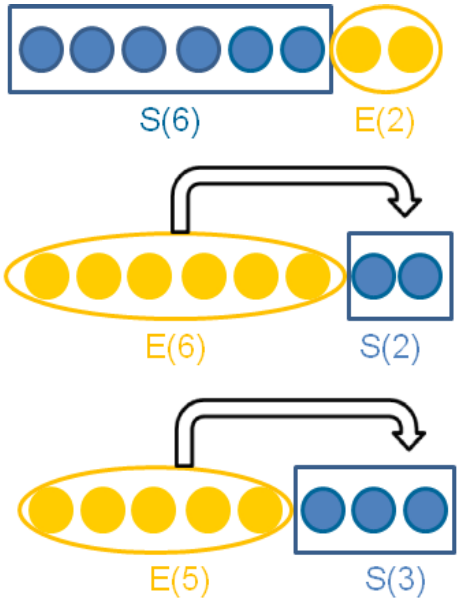


Schéma 2.13 Echange des rôles entre système et environnement en bout de chaîne. L'environnement E(2) devient le nouveau système de départ à deux sites, et on lui rajoute à son tour des sites un par un « dans l'autre sens ».

[66] En pratique, l'ajout de sites au système s'arrête lorsqu'il ne reste que deux sites dans l'environnement.

De nouveau, une fois que l'on arrivera au bout de la chaîne de sites, nous changerons de sens. On peut donc effectuer des allers-retours en parcourant la chaîne de sites successivement dans un sens puis dans l'autre ; chaque aller simple dans la chaîne de sites s'appelle un balayage. À chaque balayage, on améliore successivement la description de la moitié des sites en utilisant l'autre moitié, préalablement décrite durant le balayage précédent.

2.2.3 Procédures de taille finie et infinie

L'algorithme RG, complété par la procédure DM et les balayages successifs, devient donc bien plus complexe. Il comporte à présent deux parties distinctes que l'on effectue successivement : une première procédure dite « de taille infinie », notée PTI (pour Procédure de Taille Infinie), suivie d'une autre, dite « de taille finie », notée PTF (Procédure de Taille Finie). Les deux procédures sont malgré tout assez similaires, et se composent tous deux d'une succession de micro-itérations.

2.2.3.1 Procédure de taille infinie (PTI)

Dans la première procédure, on construit l'univers de manière itérative en rajoutant des sites les uns après les autres jusqu'à les avoir tous pris en compte. C'est pourquoi cette procédure est dit « de taille infinie » : théoriquement, elle peut se prolonger à l'infini, du moins jusqu'à ce que le bon nombre de sites soit pris en compte. Comme dans la PTI l'univers est en construction, il est possible, comme expliqué précédemment, d'utiliser le symétrique du système S en tant qu'environnement. Les schémas et explications présentés ici se limiteront donc au cas du système, mais il convient de garder à l'esprit qu'il en va de même pour l'environnement E.

Cette procédure PTI est elle-même divisée en deux phases : dans la première phase, notée PTI-a, le nombre d'états conservés n'a pas encore atteint m, et l'univers (système + environnement) grandit donc peu à peu sans que l'on ait besoin de recourir à la procédure de sélection d'états (schéma 2.14).

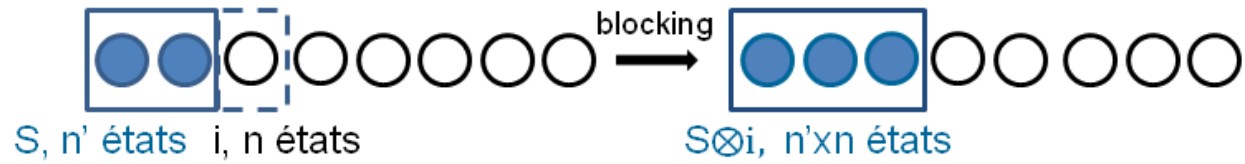


Schéma 2.14 Ajout d'un site i (« blocking ») comportant n états à un système S de n' états. On a n'xn<m.

Dans la seconde phase de la procédure, notée PTI-b, l'univers est toujours en expansion, mais la valeur limite m a été atteinte. À chaque micro-itération, il faut donc procéder à une troncature de la base et à une renormalisation comme décrit précédemment (schéma 2.15).

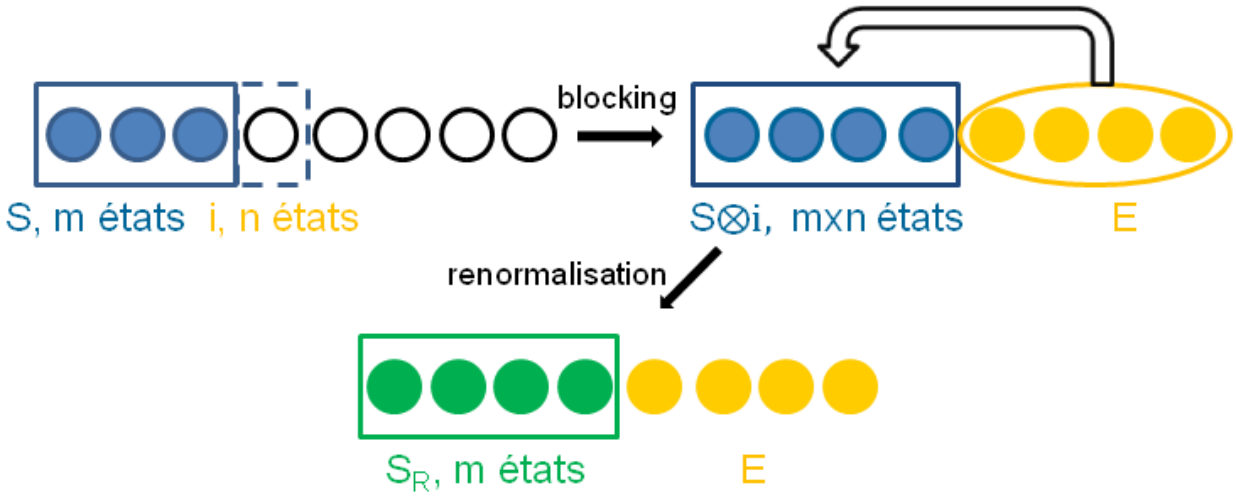


Schéma 2.15 Ajout d'un site i à un système S de m états pour obtenir S⊗i, puis renormalisation de S⊗i en S_R avec réduction du nombre d'états à partir de la projection de E sur S⊗i.

2.2.3.2 Procédure de taille finie (PTF)

Dans la deuxième procédure, tous les sites ont d'ores et déjà été pris en compte dans l'univers. On effectue alors une succession de balayages dans un sens puis dans l'autre comme décrit précédemment pour améliorer de matière itérative la description de l'univers. C'est la procédure dite « de taille finie » : les sites ayant été tous ajoutés durant la phase précédente, cette procédure s'effectue à nombre de sites constant. Durant cette procédure, l'environnement E utilisé pour obtenir la DM a déjà été obtenu lors d'une étape précédente : c'est celui donné par un balayage précédent, ou bien, lors du premier balayage, celui donné par la procédure de taille infinie.

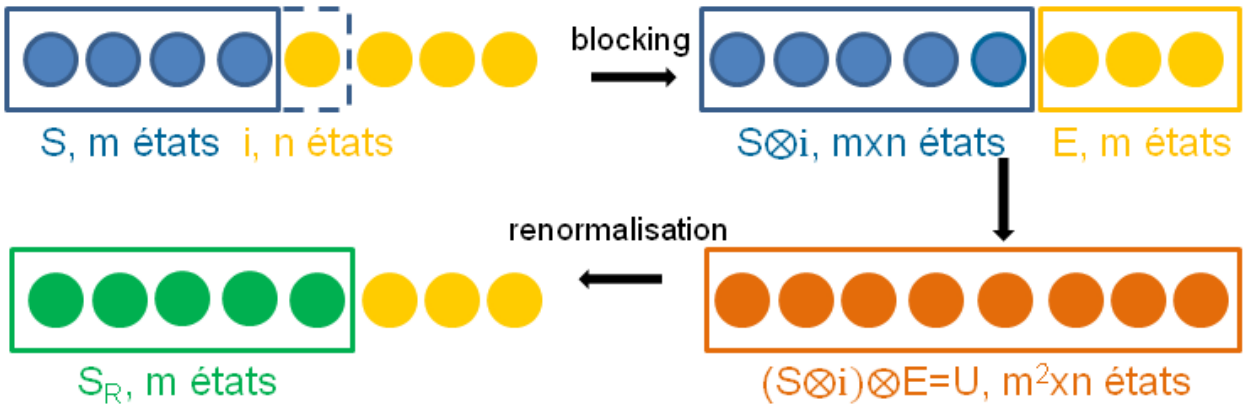


Schéma 2.16 Une micro-itération dans le cadre de la PTF. On est à nombre de sites constant : à tout moment de la procédure, tous les sites font partie soit de l'environnement, soit du système. Au moment de la renormalisation, on calcule donc l'univers entier.

2.2.4 Une micro-itération dans l'algorithme DMRG

Le schéma 2.17 est un récapitulatif des différentes étapes d'une micro-itération dans l'algorithme DMRG pour le problème de la particule dans une boîte.

- Blocking sur le système : Rajout d'un site à l'hamiltonien H_S développé sur B_S (m états), et obtention de l'hamiltonien $H_{S\otimes i}$ développé sur $B_{S\otimes i}$

- Obtention de l'environnement (par blocking ou par symétrisation du système)

- Formation de l'hamiltonien de l'univers H_U (U=(S⊗i) ⊗E) développé sur B_U
- Diagonalisation de H_U et obtention de la valeur propre minimale E (= énergie de l'état fondamental) ainsi que de la fonction d'onde associée Ψ
- Formation de la matrice densité réduite (développée sur B_{Sxi})
- Diagonalisation de la matrice densité réduite, sélection des m valeurs propres les plus importantes et des m vecteurs propres associés. Ces vecteurs propres formeront la nouvelle base B_R.
- Renormalisation de l'hamiltonien H_{Sxi} : obtention de l'hamiltonien renormalisé H_R développé dans la base B_R

Schéma 2.17 Dans le cadre bleu, les étapes présentes dans les procédures PTI-a, PTI-b et PTF, dans le cadre jaune les étapes présentes dans les procédures PTI-a et PTI-b, dans le cadre orange les étapes présentes dans les procédures PTI-b et PTF.

2.2.5 Convergence et arrêt de l'algorithme

Comme l'hamiltonien du système est diagonalisé à chaque micro-itération, on obtient pour chaque ensemble {système+environnement} donné une valeur de l'énergie E correspondant à cette étape. La valeur minimale de l'énergie obtenue parmi toutes celles de toutes les micro-itérations pour un balayage donné est notée E_0, et est retenue comme étant l'énergie de l'univers pour le balayage correspondant.[67] La méthode étant variationnelle, à chaque macro-itération E_0 diminue, jusqu'à obtenir convergence selon le critère choisi : on obtient alors la valeur de l'énergie la plus faible pour la valeur de m qui avait été préalablement choisie. Cette valeur est notée E_m. Il convient alors de recommencer toute la procédure en augmentant la valeur de m. Lorsque E_m ne diminue plus lors de l'augmentation de m, l'algorithme a entièrement convergé et on obtient E_{DMRG}. Cette convergence signifie que l'apport des tous les autres états (qui ont été éliminés) ne modifierait pas la valeur de l'énergie obtenue au-delà du critère de convergence : tous les états « importants » nécessaires à une description correcte du système selon notre critère ont été conservés.

[67] En général, l'énergie la plus basse est obtenue vers le milieu du balayage.

2.2.6 Récapitulatif

Une fois que les calculs préliminaires sont effectués et qu'une valeur est choisie pour m, l'algorithme peut effectivement commencer. Tout d'abord, la procédure de « taille infinie » est lancée. Elle débute par des blockings successifs sans renormalisation, où l'environnement et le système sont décrits de manière exacte. Cette étape se répète jusqu'à ce que le nombre d'états conservés dépasse m, auquel cas il est nécessaire d'effectuer une étape de renormalisation pour ramener le nombre d'états à m. La procédure de taille infinie se poursuit donc, mais cette fois-ci les micro-itérations sont « complètes », comprenant le blocking, la formation de l'univers, de la matrice densité, puis la renormalisation des hamiltoniens. Comme nous sommes dans le cadre de la procédure de taille infinie, nous continuons d'ajouter de nouvelles orbitales à l'univers jusqu'à ce que toutes les orbitales fournies par le calcul Gaussian aient été ajoutées. C'est alors la fin de la procédure de taille infinie, et la procédure de taille finie est lancée automatiquement à la suite. Quand nous arrivons au bout de la chaîne d'orbitales, il faut repartir dans l'autre sens en échangeant système et environnement, comme décrit auparavant. Des balayages successifs sont donc effectués, jusqu'à ce que la valeur de E_0 obtenue à chaque balayage converge selon un critère de convergence prédéfini. La valeur obtenue E_m est alors comparée à la valeur précédemment obtenue pour m' avec m'<m. Si $E_m<E_{m'}$, l'algorithme n'a pas convergé complètement : on prend donc une nouvelle valeur m" telle que m">m et on relance l'algorithme depuis la procédure de taille infinie. Si $E_{m'}=E_m$ (selon le critère de convergence choisi) l'algorithme est terminé et $E_{m'}=E_{DMRG}$. La méthode étant variationnelle, on ne peut pas avoir $E_{m'}>E_m$.

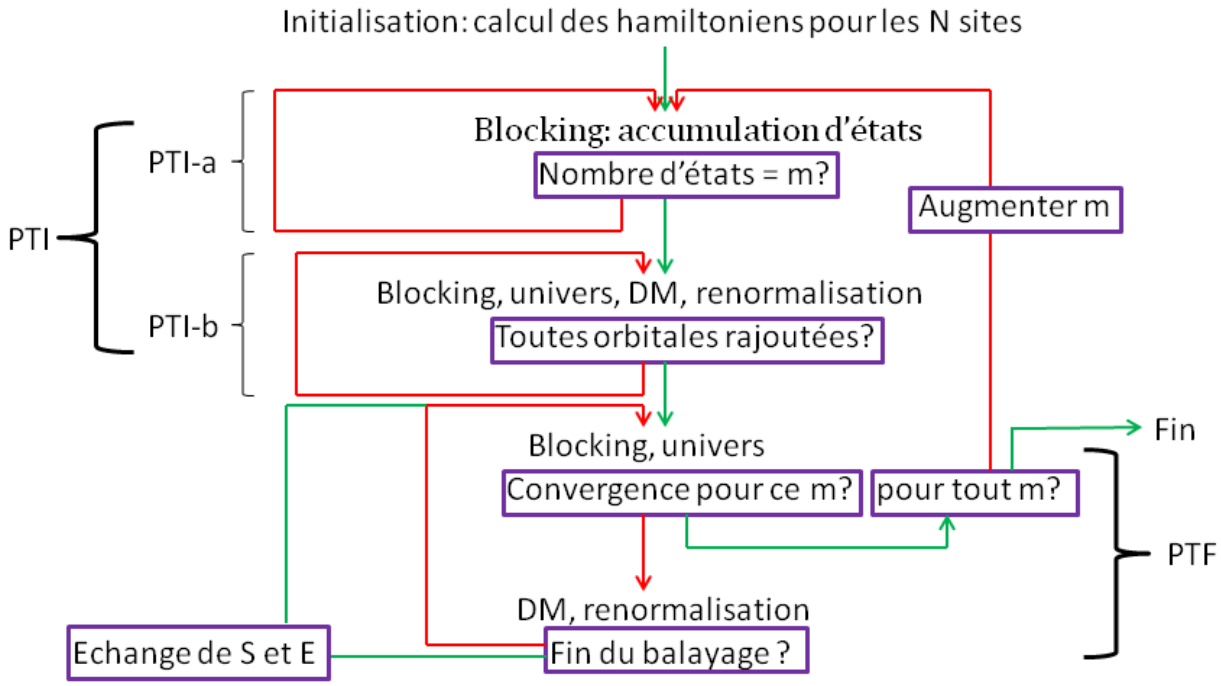


Schéma 2.18 Algorithme DMRG schématisé. Les flèches rouges correspondent au chemin à suivre si la réponse à la question posée dans le cadre violet est « non », les flèches vertes si la réponse est « oui ».

2.2.7 Résultats

On prend ici m=4.
Pour un univers de N=10 sites, l'algorithme DMRG converge vers la valeur exacte (à 10^{-14} u.a. près) après 4 balayages.
Pour un univers de N=50 sites, la convergence vers la valeur exacte est obtenue au bout de 5 balayages. L'évolution de l'énergie obtenue à chaque balayage est tracée dans la figure suivante :

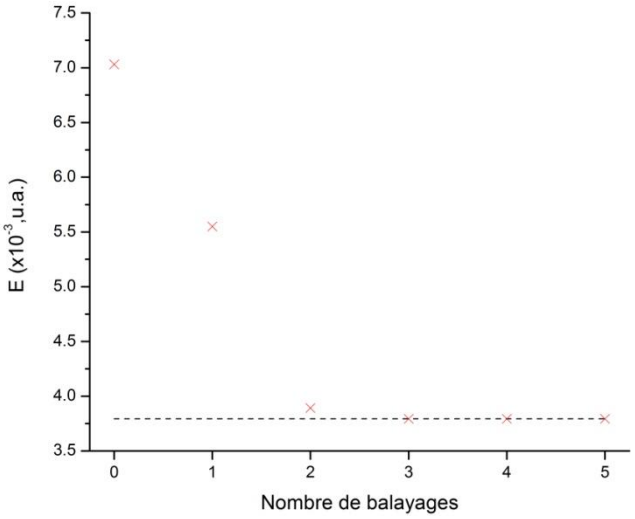


Figure 2.19 Evolution de l'énergie minimum E_0 obtenue à chaque balayage (X) en fonction du nombre de balayages effectués pour le problème de la particule dans une boîte avec N=50. La ligne en pointillés représente l'énergie exacte.

L'algorithme DMRG permet donc de résoudre très simplement le problème de la particule dans une boîte, avec une excellente précision.

2.2.8 DMRG et chimie quantique

Pour pouvoir appliquer efficacement l'algorithme de DMRG à un système chimique, il convient de bien identifier ce que vont représenter, dans le cadre de la chimie quantique, les différents éléments de l'algorithme quand appliqué à des systèmes moléculaires. En particulier, chaque « site » représentera maintenant une orbitale moléculaire du système. Le nombre N de sites sera donc le nombre d'orbitales (occupées et virtuelles) du système considéré (schéma 2.20).

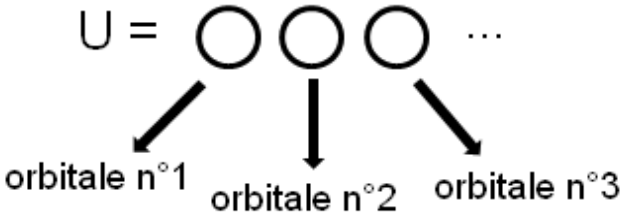


Schéma 2.20 Un site correspond à une orbitale moléculaire.

Il est donc nécessaire, avant tout calcul de type DMRG, d'effectuer un simple calcul SCF (méthode HF ou DFT) sur le système considéré. Ce calcul permet d'obtenir les orbitales moléculaires sur lesquelles l'algorithme itératif DMRG se fonde. Il permet également d'avoir accès à d'autres données nécessaires à l'algorithme, telles que :

- le nombre d'électrons du système et le spin total projeté selon l'axe z
- l'énergie de répulsion noyaux-noyaux
- la valeur d'énergie (HF) du système (pour pouvoir calculer ensuite l'énergie de corrélation)
- les intégrales mono- et bi-électroniques sur la base des orbitales moléculaires ou atomiques

Dans notre cas, les calculs SCF ont été effectués avec le logiciel Gaussian. L'obtention de tous ces paramètres est possible seulement en utilisant une gamme de mots-clés Gaussian bien spécifique. Cependant, même dans ce cas, les intégrales mono- et bi-électroniques sont obtenues exprimées dans la base des orbitales atomiques. Or, notre algorithme utilise les orbitales moléculaires. Après le calcul SCF, il est donc nécessaire de transformer les intégrales développées sur les OA en intégrales développées sur les OM à l'aide d'un logiciel qui écrit un fichier contenant toutes les données nécessaires (hamiltoniens, intégrales) qui sera lu par le programme DMRG. Ce programme est aussi capable de localiser les orbitales moléculaires selon la procédure Pipek-Mesey ou Boys, ce qui pourrait permettre à l'algorithme DMRG de converger plus rapidement. Le processus DMRG pour la chimie quantique est modélisé au schéma 2.21.

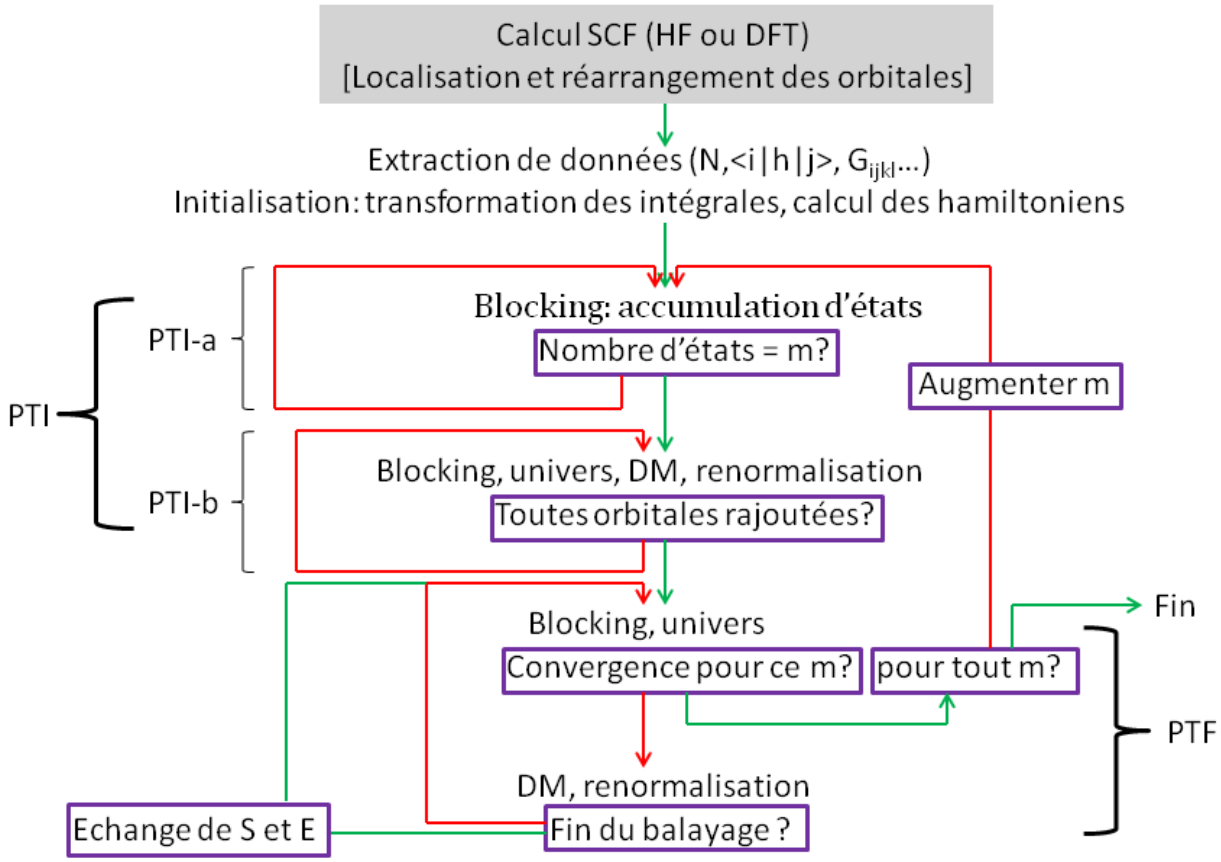


Schéma 2.21 Algorithme DMRG appliqué à la chimie quantique schématisé

Chaque site, ou orbitale moléculaire, peut être sous quatre « états » différents : vide, simplement rempli par un spin up, ou down, ou bien doublement rempli. À chaque ajout de site, on multiplie donc le nombre d'états accessibles par 4. Ce nombre d'états grandit donc exponentiellement avec le nombre d'orbitales, ce qui est problématique pour obtenir une description correcte des systèmes chimiques. En effet, pour un système de taille moyenne, un calcul quantique typique avec une base d'orbitales de taille moyenne implique généralement une centaine d'orbitales. On voit donc d'autant plus ici l'intérêt de se limiter à une description DMRG utilisant un nombre m d'états $<< 4^{100}$. D'après les résultats de la littérature, on s'attend à une valeur de m de quelques centaines pour obtenir des précisions full-CI pour des molécules de taille moyenne. Cela implique tout de même d'ores et déjà de pouvoir manipuler (et surtout diagonaliser !) des hamiltoniens de l'ordre de $256m^4 \approx 10^{12}$ éléments. Cependant, deux données fixes viennent de fait limiter quelque peu ce nombre astronomique : le nombre d'électrons du système N_e, et son spin total projeté Sz. En effet, les états ne respectant pas ce spin total projeté et ce nombre d'éléctrons n'ont pas besoin d'être pris en compte, et leur contribution dans l'hamiltonien peut artificiellement être mise à 0. Les hamiltoniens et autres matrices seront donc très grandes, mais très peu denses en valeurs non nulles.

Comme les sites sont maintenant des orbitales, l'univers que ces dernières constituent n'est pas symétrique quel que soit l'ordre dans lequel elles sont ajoutées. On ne peut donc plus utiliser le symétrique du système pour construire l'environnement. Il est donc

nécessaire de construire l'environnement séparément, et ceci sera effectué par la même procédure que celle qui permet de construire le système. Durant la procédure « de taille infinie » de l'algorithme, où l'univers est en construction, le système et l'environnement joueront donc le même rôle (i.e. l'environnement sera projeté sur le système lors de la sélection d'états du système, et inversement lors de la sélection d'états de l'environnement), et ce jusqu'à ce que toutes les orbitales soient prises en compte (schéma 2.22).

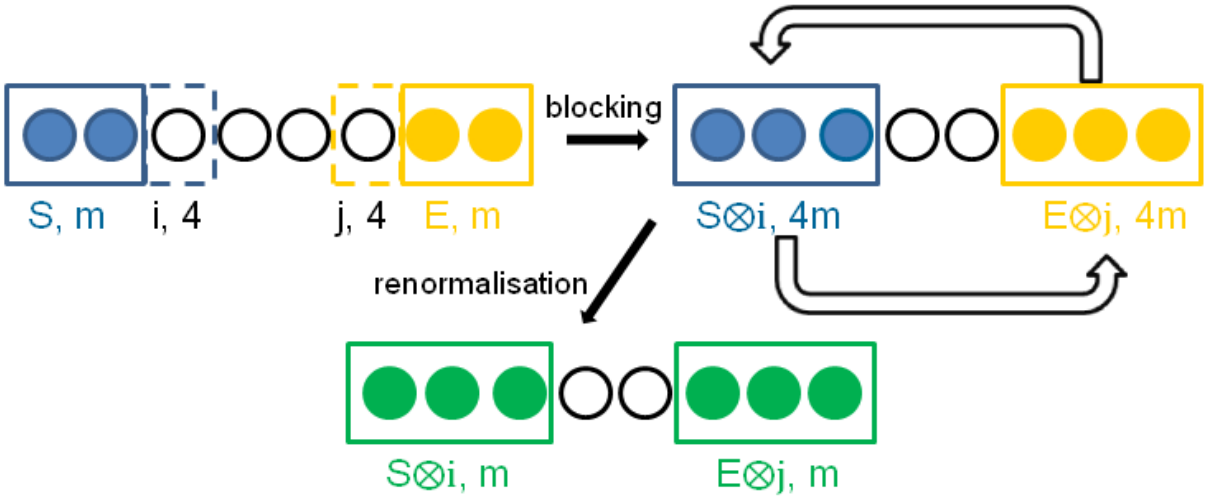


Schéma 2.22 Une micro-itération en PTI pour un univers de N=8 orbitales. La renormalisation est faite à la fois sur le système et sur l'environnement en projetant l'un sur l'autre, comme vu précédemment.

2.3 La DMRG en pratique

Dans cette partie, en utilisant l'exemple de la molécule de dihydrogène H_2, nous allons présenter les principaux outils mathématiques utilisés dans l'algorithme DMRG. Puis, nous expliciterons en détail comment chaque étape d'une micro-itération est effectuée d'un point de vue mathématique. Enfin, nous schématiserons comment le code a été organisé et implémenté dans le langage Fortran 90.

2.3.1 Considérations préliminaires

La base de l'espace de Hilbert du système est maintenant constituée d'états qui diffèrent par la façon dont les électrons sont répartis dans chaque orbitale. Lorsque l'on va petit à petit rajouter des sites (et donc des orbitales) au système, le nombre d'états accessibles du système va augmenter drastiquement, mais le nombre total d'électrons reste bien évidemment un nombre fixe. Prenons un exemple simple, H_2 avec seulement deux orbitales, pour expliciter comment tous ces états sont pris en compte.

Nous partons donc de la première orbitale, la plus basse en énergie. Cette orbitale peut être vide, partiellement remplie ou doublement remplie. L'hamiltonien correspondant à

cette première orbitale est le suivant[68] :

$$H_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2H_{11} + G_{11} \end{pmatrix} \begin{matrix} |0\rangle \\ |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{matrix}$$

Où H_{11}=<1|h|1> et G_{11}=(11|11). On réécrira cet hamiltonien ainsi par souci de simplicité :

$$H_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & h & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h & 0 \\ 0 & 0 & 0 & g \end{pmatrix} \begin{matrix} |0\rangle \\ |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{matrix}$$

Avec $h = H_{11}$ et $g = 2H_{11} + G_{11}$.

L'état le plus probable (valeur propre la plus basse) est donc bien évidemment ici l'état doublement occupé. Rajoutons maintenant l'orbitale suivante : nous allons passer d'une base à 4 états à une base à 4x4=16 états accessibles. Comme nous avons maintenant deux orbitales, les électrons présents sur ces orbitales peuvent éventuellement interagir : on parle alors de « couplage ». Ces interactions sont décrites ici par la présence de termes extra-diagonaux dans la matrice de l'hamiltonien résultant $H_{1\otimes 2}$, comme par exemple ceux notés ici par un G.

$$H_{1\otimes 2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & h & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h & 0 & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2h+g & & G & 0 & 0 & 0 \\ & & & \vdots & \ddots & & & \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & G & & 2h+g & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & 0 & 2h+h+g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 2h+h+g & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 & 2h+2h+g+g \end{pmatrix} \begin{matrix} |0\rangle\ |0\rangle \\ |0\rangle\ |\uparrow\rangle \\ |0\rangle\ |\downarrow\rangle \\ |0\rangle\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ \vdots\ \ \vdots \\ |\uparrow\downarrow\rangle\ |0\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle\ |\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle\ |\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{matrix}$$

Comment cet hamiltonien de plus grand taille est-il formé à partir des deux « petits » hamiltonien H_1 et H_2 ? Comment les termes extra-diagonaux sont-ils mis en place au bon endroit « automatiquement » pour décrire les couplages corrects correspondants ? Pour répondre à ces questions, nous avons besoin d'outils mathématiques que nous allons maintenant présenter. Puis, nous détaillerons mathématiquement chaque étape d'une micro-itération, pour tenter de montrer de la façon la plus claire possible comment, en pratique, l'algorithme est mis en place.

[68] On retrouve dans cet hamiltonien la valeur $2H_{11} + G_{11}$ qui est l'énergie Hartree-Fock de notre système.

2.3.2 Outils mathématiques nécessaires

2.3.2.1 Produit de Kronecker

Le produit de Kronecker est une opération définie entre deux matrices de tailles quelconques. Il est noté ⊗.

Soit une matrice A=(a_{ij}), de m lignes et n colonnes, et une matrice B de p lignes et t colonnes. Alors le produit de Kronecker de A par B est la matrice C telle que :

$$C = \begin{pmatrix} a_{1,1}B \cdots a_{1,n}B \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ a_{m,1}B \cdots a_{m,n}B \end{pmatrix}$$

C possède donc m*p lignes et n*t colonnes. On note C=A⊗B.

Dans l'algorithme DMRG, le produit de Kronecker est utilisé dans les étapes de blocking et de formation de l'univers. En effet, il permet de décrire un hamiltonien développé sur une base produit de deux bases plus petites. Reprenons l'exemple des deux premières orbitales du dihydrogène.

L'hamiltonien H_1 de la première orbitale, exprimé dans la base B_1 est (déjà vu) :

$$H_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & h & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h & 0 \\ 0 & 0 & 0 & g \end{pmatrix} \begin{matrix} |0\rangle \\ |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{matrix}$$

L'hamiltonien H_2 de la deuxième orbitale, exprimé dans la base B_2 est :

$$H_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & h & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h & 0 \\ 0 & 0 & 0 & g \end{pmatrix} \begin{matrix} |0\rangle \\ |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{matrix}$$

Où l'on a $h = H_{22}$ et $g = 2H_{22} + G_{22}$.

Si l'on ne prend en compte aucune interaction entre les électrons, l'hamiltonien $H'_{1\otimes 2}$ (le prime dénotant l'absence d'interactions) exprimé dans la base produit $B_{1\otimes 2}$ peut être obtenu de la façon suivante :

$$H'_{1\otimes 2} = H_1 \otimes Id_2 + Id_1 \otimes H_2$$

Les termes à gauche du produit de Kronecker sont ceux exprimés dans base B_1, et ceux à droite dans la base B_2.

En effet, en effectuant le calcul, on obtient bien alors l'hamiltonien sans interactions :

$$H'_{1\otimes 2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & h & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h & 0 & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2h+g & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & & & \vdots & \ddots & & & \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & 2h+g & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & 0 & 2h+h+g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 2h+h+g & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 & 2h+2h+g+g \end{pmatrix} \begin{matrix} |0\rangle & |0\rangle \\ |0\rangle & |\uparrow\rangle \\ |0\rangle & |\downarrow\rangle \\ |0\rangle & |\uparrow\downarrow\rangle \\ \vdots & \vdots \\ |\uparrow\downarrow\rangle & |0\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle & |\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle & |\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle & |\uparrow\downarrow\rangle \end{matrix}$$

On remarque qu'à cause du produit de Kronecker, les vecteurs de la base $B_{1\otimes 2}$ sont arrangés dans un ordre particulier : en effet, on passe d'abord par tous les vecteurs de la base B_2 en combinaison avec le premier vecteur de la base B_1, puis on recommence avec le deuxième vecteur de la base B_1, et ainsi de suite. Les états de la base $B_{1\otimes 2}$ sont différents produits de Hartree des orbitales 1 et 2.

L'hamiltonien $H'_{1\otimes 2}$ développé dans cette base décrit l'ensemble des deux orbitales 1 et 2 du dihydrogène, sans prendre en compte les interactions inter-électroniques. Nous allons dans la section suivante montrer comment ces interactions peuvent être prises en compte de manière simple, afin de décrire correctement les deux premières orbitales du dihydrogène. Ces interactions peuvent être assimilées à des couplages entre deux produits de Hartree dont un ou deux électrons occupent des orbitales différentes. Cela revient à considérer des termes de couplage qui modélisent des excitations simples ou doubles, dans l'esprit de la technique de calcul par Configuration Interaction (CI). Placer ces termes aux « bons endroits » dans l'hamiltonien $H_{1\otimes 2}$ (c'est-à-dire mettre automatiquement la bonne valeur de couplage entre les deux états correspondant) peut se faire grâce à l'utilisation d'un formalisme de type seconde quantisation, et à l'utilisation de matrices de création et d'annihilation.

2.3.2.2 Matrices de création et d'annihilation

Une matrice de création est la matrice correspondant à l'opérateur de création, qui comme son nom l'indique permet de « créer » (ou rajouter) un électron dans une fonction d'onde, dans une orbitale précise.

Prenons un exemple : partant de l'état ψ_0 correspondant à une orbitale i vide développée dans la base B_i, on veut lui ajouter un électron de spin *up* et ainsi obtenir l'état ψ_{up}. La

base B_i comporte 4 vecteurs, correspondants aux 4 états mentionnés dans le paragraphe 2.9 : vide, up, down et up-down.

$$\psi_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} |0\rangle \\ |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{matrix}$$

On utilise donc ici l'opérateur $[C^{\dagger}_{i,\uparrow}]_{B_i}$, qui, appliqué à l'état de départ ψ_0, permet d'obtenir le résultat voulu. L'obèle en exposant signifie que cet opérateur est un opérateur de création, créant un spin up (↑) dans l'orbitale i. L'indice B_i indique que la matrice de cet opérateur est exprimée dans la base B_i. La matrice correspondant à cet opérateur, exprimée dans la base B_i, est la suivante :

$$[C^{\dagger}_{i,\uparrow}]_{B_i} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} |0\rangle \\ |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{matrix}$$

Quand elle est appliquée à la fonction d'onde ψ_0, on obtient

$$[C^{\dagger}_{i,\uparrow}]_{B_i}\,\psi_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} |0\rangle \\ |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{matrix} = \psi_{up}$$

On voit donc que l'on obtient la fonction d'onde ψ_{up}, où un spin up a été « créé » dans l'orbitale i.

Cet opérateur fonctionne quand il est appliqué à n'importe quelle fonction d'onde qui peut recevoir un spin là où l'on désire le rajouter. De la même façon, il existe des opérateurs annihilation, qui font disparaître des spins. Par exemple, la matrice correspondant à l'opérateur annihilation d'un spin down dans l'orbitale i, exprimée dans la base B_i, est la suivante :

$$[C_{i,\downarrow}]_{B_i} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} |0\rangle \\ |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{matrix}$$

Quand l'opérateur correspondant est appliqué à la fonction d'onde $\psi_{up-down}$, qui possède un spin up et un spin down dans l'orbitale i, on obtient :

$$[C_{i,\downarrow}]_{B_i}\,\psi_{up-down} = \begin{pmatrix} 0\,0\,1\,0 \\ 0\,0\,0\,1 \\ 0\,0\,0\,0 \\ 0\,0\,0\,0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}\begin{matrix} |0\rangle \\ |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \end{matrix} = \psi_{up}$$

Il reste bien seulement un spin up dans l'orbitale i, le spin down ayant été « annihilé ».

On voit donc bien comment une matrice de création, associée ou non à une matrice d'annihilation, permet de passer d'un état à un autre.

2.3.2.3 Termes de couplage

Voyons maintenant comment la combinaison d'une matrice de création et d'un produit de Kronecker peuvent permettre de placer les termes de couplage au bon endroit. Pour cela, nous utiliserons de nouveau l'exemple du dihydrogène. Le couplage considéré sera celui entre l'état où l'orbitale 1 est peuplée par deux électrons et l'orbitale 2 vide, et l'état où c'est l'orbitale 2 qui est peuplée par deux électrons et l'orbitale 1 qui est vide.

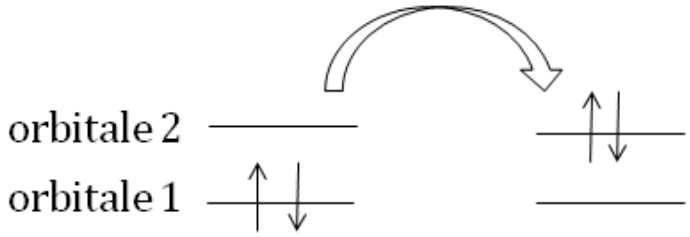


Schéma 2.23 Couplage considéré entre les deux premières orbitales du dihydrogène

Ce terme de couplage, noté G, apparaît dans la matrice de l'hamiltonien $H_{1\otimes 2}$ à la 13ème ligne et 4ème colonne, ainsi qu'en position symétrique dans le triangle supérieur de la matrice :

$$\begin{pmatrix} 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 0\,0\,0 & G & 0 & \cdots & 0 \\ 0\,0\,0\,0\,0 & & & \cdots & 0 \\ 0\,0\,0\,0\,0 & & & \cdots & 0 \\ 0\,0\,0\,0\,0 & & & \cdots & 0 \end{pmatrix}$$

Pour décrire ce couplage en utilisant des matrices de création et d'annihilation, on voit qu'il faut annihiler un spin up et un spin down dans l'orbitale 1, et créer un spin up et un spin down dans l'orbitale 2. Mathématiquement, la matrice de création et annihilation à prendre en compte est donc :

$$\left[C^{\dagger}_{1,\uparrow\downarrow}\right]_{B_1} \otimes \left[C_{2,\uparrow\downarrow}\right]_{B_2} = \left[C^{\dagger}_{1,\uparrow} C^{\dagger}_{1,\downarrow}\right]_{B_1} \otimes \left[C_{2,\uparrow} C_{2,\downarrow}\right]_{B_2}$$

En utilisant le produit de Kronecker entre ces deux opérateurs, nous obtenons bien le résultat désiré[69] :

$$\left[C^{\dagger}_{1,\uparrow\downarrow}\right]_{B_1} \otimes \left[C_{2,\uparrow\downarrow}\right]_{B_2} = \begin{pmatrix} 0&0&0&0 \\ 0&0&0&0 \\ 0&0&0&0 \\ 1&0&0&0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0&0&0&1 \\ 0&0&0&0 \\ 0&0&0&0 \\ 0&0&0&0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 0&0&0&1&0 & \cdots & 0 \\ 0&0&0&0&0 & \cdots & 0 \\ 0&0&0&0&0 & \cdots & 0 \\ 0&0&0&0&0 & \cdots & 0 \end{pmatrix}$$

La valeur de ce terme de couplage est fonction des intégrales bi-électroniques, et est donc une donnée dont nous disposons.
Avant le démarrage de l'algorithme, toutes les matrices de création et d'annihilation sont, pour chaque base correspondant à chaque orbitale moléculaire, de la même forme que décrit précédemment. On peut donc décrire facilement tout type de couplage désiré entre ces orbitales. Cependant, dans le cas du dihydrogène à deux orbitales, dans le cadre de notre étude, tous les autres types de couplage sont, par symétrie, nuls. Ainsi, la simple diagonalisation de l'hamiltonien $H_{1\otimes 2}$ donne l'énergie exacte (full-CI) de ce système, et donc l'énergie de corrélation.

[69] Nous n'obtenons ici que les termes situés dans le triangle inférieur de la matrice. Comme l'hamiltonien est hermitien, il faudra symétriser cette matrice une fois que tous les termes auront été rajoutés.

$$H_{1\otimes 2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & h & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h & 0 & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2h+g & & G & 0 & 0 & 0 \\ & & & \vdots & \ddots & & & \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & G & & 2h+g & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & 0 & 2h+h+g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 2h+h+g & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 & 2h+2h+g+g \end{pmatrix} \begin{matrix} |0\rangle & |0\rangle \\ |0\rangle & |\uparrow\rangle \\ |0\rangle & |\downarrow\rangle \\ |0\rangle & |\uparrow\downarrow\rangle \\ \vdots & \vdots \\ |\uparrow\downarrow\rangle & |0\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle & |\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle & |\downarrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle & |\uparrow\downarrow\rangle \end{matrix}$$

diagonalisation ⇩

$$E_{corr} = -0.020561 \text{ u.a.}$$

Schéma 2.24 La diagonalisation de l'hamiltonien H_U donne accès à l'énergie de corrélation

Maintenant que les deux principaux outils mathématiques nécessaires au bon fonctionnement de l'algorithme ont été explicités et expliqués grâce à des exemples simples, les étapes fondamentales de l'algorithme vont être décrites en détail, dans l'optique de montrer comment dans la pratique (et donc à une échelle plus grande) ces outils sont véritablement utilisés.

2.3.3 Une micro-itération en détail

Rappelons quelles sont les différentes étapes d'une micro-itération :

- Blocking
- Formation de l'univers
- Diagonalisation de l'hamiltonien formé
- Formation de la matrice densité
- Diagonalisation de la matrice densité
- Renormalisation

Nous allons maintenant détailler précisément comment ces différentes étapes sont effectuées dans l'algorithme. Pour cela, nous allons suivre pas à pas une micro-itération en procédure PTI-b dans le cadre de notre univers de 8 orbitales, en illustrant seulement la renormalisation du système.

2.3.3.1 Blocking

L'étape de blocking représente l'ajout d'un site (d'hamiltonien donné H_i exprimé dans la base B_i) à un système (d'hamilonien connu H_S, exprimé dans une base de taille variable (notée B_S) en fonction d'où l'on se situe dans l'algorithme). Ici, nous imaginerons avoir

déjà franchi les premières étapes de l'algorithme et que B_S comporte m vecteurs (Schéma 2.25).

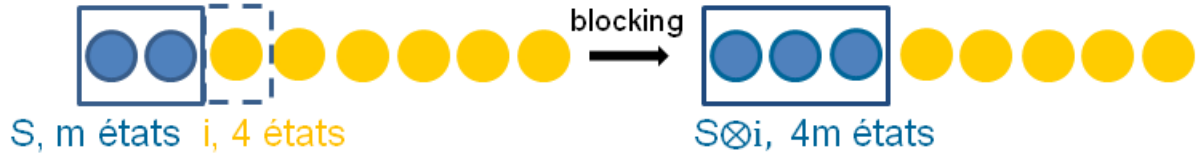


Schéma 2.25 Le « blocking »en phase PTI-b ou PTF

Comment exprimer $H_{S\otimes i}$, hamiltonien décrivant le nouveau système S⊗i ? De la même façon que l'espace de Hilbert de $H_{1\otimes 2}$ comporte 4x4=16 vecteurs de base, celui de l'hamiltonien $H_{S\otimes i}$ comporte 4m vecteurs de base. Nous avons vu dans la section précédente que pour réexprimer les hamiltoniens H_i et H_S dans la nouvelle base $B_{S\otimes i}$, ainsi que pour rajouter les termes de couplage nécessaires, nous avions besoin du produit de Kronecker et de certaines matrices de création et d'annihilation. La formule typique que l'on trouve dans la littérature est de cette forme :

$$H_{S\otimes i} = \sum_{ij\sigma} T_{ij}\, C^{\dagger}_{i\sigma} C_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl\sigma\,\sigma'} V_{ijkl}\, C^{\dagger}_{i\sigma} C^{\dagger}_{j\sigma'} C_{k\sigma'} C_{l\sigma}$$

On peut remarquer que cette formule est assez vague. Tout d'abord, en fonction des auteurs, le facteur $\frac{1}{2}$ est présent ou non devant la seconde sommation. De même, il convient de préciser ce que sont exactement que les termes T_{ij} et V_{ijkl}, ainsi que les ensembles sur lesques varient les indices i, j, k, l, σ, σ' et s'il y a des restrictions ou non sur ces indices. Pour rendre les choses plus claires, il convient également de séparer les sommations en plusieurs sommes, en fonction des types d'excitations décrits. Nous proposons donc une formule de la forme[70] :

$$H_{S\otimes E} = H_S \otimes \mathrm{Id} + \mathrm{Id} \otimes H_E + \sum_{\substack{i\in S \\ j\in E \\ \sigma}} \langle i|h|j\rangle \left[C^{\dagger}_{\sigma,i}\right]_S \otimes \left[C_{\sigma,i}\right]_E + \hat{V}_{ijkl} + \hat{W}_{ijkl} + \hat{X}_{ijkl} + \hat{Z}_{ijkl} \quad (2.26)$$

la sommation décrivant les excitations mono-électroniques, et les termes $\hat{V}_{ijkl}$, $\hat{W}_{ijkl}$, $\hat{X}_{ijkl}$, et $\hat{Z}_{ijkl}$ les excitations bi-électroniques.

[70] Cette formule est valable pour n'importe quel système S et n'importe quel environnement E. Elle est donc également valable pour le cas précis où E se réduit à l'unique i-ème orbitale. Elle ne donne que la partie triangulaire supérieure de la matrice, qui doit donc être symétrisée ensuite. Formule tirée en partie de la thèse de Gerrit Moritz, Université d'Erlangen-Nürnberg, **2007**.

$$\hat{V}_{ijkl} = \sum_{\substack{i,j\in S\\ k,l\in E\\ \sigma,\sigma'}} v_{ijkl}\left[C^{\dagger}_{\sigma,i}C^{\dagger}_{\sigma',j}\right]_S \otimes \left[C_{\sigma,k}C_{\sigma',l}\right]_E + \sum_{\substack{j,l\in S\\ i,k\in E\\ \sigma\neq\sigma'}} v_{ijkl}\left[C^{\dagger}_{\sigma,j}C_{\sigma',l}\right]_S \otimes \left[C^{\dagger}_{\sigma,i}C_{\sigma',k}\right]_E$$

$$\hat{W}_{ijkl} = \sum_{\substack{i,j,k\in S\\ l\in E\\ \sigma}} w_{ijkl}\left[C^{\dagger}_{\sigma,k}C_{\sigma,i}C_{\sigma,j}\right]_S \otimes \left[C^{\dagger}_{\sigma,l}\right]_E + \sum_{\substack{l\in S\\ i,j,k\in E\\ \sigma}} w_{ijkl}\left[C^{\dagger}_{\sigma,l}\right]_S \otimes \left[C^{\dagger}_{\sigma,k}C_{\sigma,i}C_{\sigma,j}\right]_E$$

$$\hat{X}_{ijkl} = \sum_{\substack{i,j,k\in S\\ l\in E\\ \sigma\neq\sigma'}} x_{ijkl}\left[C^{\dagger}_{\sigma,k}C_{\sigma,i}C_{\sigma',j}\right]_S \otimes \left[C^{\dagger}_{\sigma',l}\right]_E + \sum_{\substack{l\in S\\ i,j,k\in E\\ \sigma\neq\sigma'}} x_{ijkl}\left[C^{\dagger}_{\sigma',l}\right]_S \otimes \left[C^{\dagger}_{\sigma,k}C_{\sigma,i}C_{\sigma,j}\right]_E + \sum_{\substack{j,k\in S\\ i,l\in E\\ \sigma\neq\sigma'}} x_{ijkl}\left[C^{\dagger}_{\sigma,j}C_{\sigma,k}\right]_S \otimes \left[C^{\dagger}_{\sigma',i}C_{\sigma',l}\right]_E$$

$$\hat{Z}_{ijkl} = \sum_{\substack{j,k\in S\\ i,k\in E\\ \sigma}} z_{ijkl}\left[C^{\dagger}_{\sigma,j}C_{\sigma,k}\right]_S \otimes \left[C^{\dagger}_{\sigma,i}C_{\sigma,l}\right]_E$$

avec

$$v_{ijkl} = (il|jk)$$

$$w_{ijkl} = (il|jk) - (ik|jl)$$

$$x_{ijkl} = 2(il|jk)$$

$$z_{ijkl} = 2(il|jk) - 2(ik|jl)$$

Chaque produit de Kronecker différent correspond à un type de couplage (entre états liés par une excitation simple ou double) différent. Il est simple, mais laborieux, de déduire des matrices de création et d'annihilation utilisées quels sont les couplages décrits, et un schéma simplifie donc considérablement cette tâche (schéma 2.27)

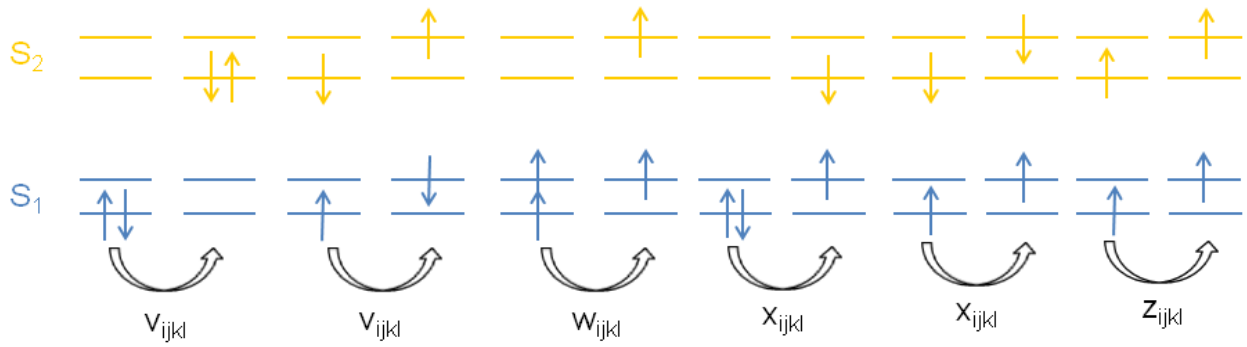


Schéma 2.27 Exemples d'excitations bi-électroniques et termes de couplages associés

2.3.3.2 Formation de l'univers

Dès que la valeur de m a été atteinte, il convient d'effectuer ce qui est véritablement au cœur de l'algorithme DMRG : l'étape de sélection d'états et de renormalisation. Pour ce faire, il faut tout d'abord prendre en compte l'environnement, et donc former un hamiltonien décrivant l'univers tout entier. Ce n'est donc plus un site seul que l'on rajoute au système, mais l'environnement entier, décrit par l'hamiltonien H_E dans la base B_E. Le principe est le même que pour le blocking simple, mais le calcul est bien plus complexe car il y a non pas 4 mais 4m états[71], et non pas 1 mais un grand nombre d'orbitales à rajouter. La seule différence est que maintenant les indices correspondant aux orbitales de l'environnement varieront sur tout l'environnement au lieu d'être, comme dans le cas précédent, cantonnés à l'orbitale i que l'on vient de rajouter.



Schéma 2.28 Formation de l'univers dans le cas de la PTI-b (en haut) et de la PTF (en bas, cas de la projection de l'environnement sur le système)

[71] Dans le cas de la PTF, l'ensemble (système ou environnement) à projeter comporte m états et non 4m car il est issu d'une renormalisation effectuée précédemment.

L'hamiltonien de l'univers, H_U, comporte donc $(4m)x(4m)=16m^2$ vecteurs de base dans le cas de la procédure de taille infinie, et $(4m)x(m)=4m^2$ vecteurs de base dans le cas de la procédure de taille finie.

2.3.3.3 Diagonalisation de l'hamiltonien H_U

La matrice densité réduite, nécessaire pour l'étape suivante de projection et renormalisation, est formée à partir de la fonction d'onde correspondant à l'état recherché (ici par exemple l'état fondamental). Pour obtenir cette fonction d'onde, il est donc nécessaire de diagonaliser H_U. Comme on désire obtenir un seul vecteur propre, qui est celui dont la valeur propre est la plus basse, on peut utiliser un algorithme annexe de diagonalisation fondé sur une procédure itérative telle celle de Davidson. Du point de vue du temps de calcul, cette étape de diagonalisation est l'étape limitante de l'algorithme DMRG.

On obtient donc après diagonalisation E, et la fonction d'onde ψ correspondante, sous forme d'un vecteur de taille $16m^2$(PTI) ou $4m^2$(PTF).

2.3.3.4 Formation de la matrice densité



Schéma 2.29 Projection de l'environnement sur le système

À partir de ψ, nous allons donc pouvoir former la matrice densité réduite. Pour cela, prenons l'exemple de la procédure de taille infinie, durant laquelle ψ est un vecteur développé sur une base comprenant $16m^2$ vecteurs.

$$\psi = (\psi_i), \quad i \in [\![1,16m^2]\!]$$

Il convient de rappeler que ces $16m^2$ vecteurs de base de B_U représentent l'ensemble de toutes les paires possibles entre les 4m vecteurs de base développés sur le système ($B_{S\otimes i}$) et les 4m vecteurs de base développés sur l'environnement (B_E). Chacun de ces $16m^2$ vecteurs de base correspond donc à une combinaison entre un des 4m états du système et un des 4m états de l'environnement. Il est donc possible de réécrire ψ en séparant les états du système et de l'environnement, c'est-à-dire de décrire tous les éléments de ψ non plus avec un seul indice i comme précédemment, mais avec deux

indices i et j, i décrivant les états du système et j décrivant les états de l'environnement :

$$\psi = \psi_{i,j}\ ,\ \ i \in [\![1,4m]\!], j \in [\![1,4m]\!]$$

ce qui revient à

$$\psi_0 = \begin{pmatrix} \psi_{1,1} \\ \psi_{1,2} \\ \vdots \\ \psi_{i,j} \\ \vdots \\ \psi_{4m,4m} \end{pmatrix}$$

La matrice densité totale de l'univers est donnée par la formule

$$\rho_{tot} = |\psi\rangle\langle\psi|$$

ce qui revient à, quand on exprime psi de la façon décrite plus haut :

$$\rho_{tot} = \left(\psi_{i,j}^2\right)$$

La matrice densité totale est donc une matrice de $16m^2$ lignes et colonnes.

À partir de cette matrice densité totale, on peut construire la matrice densité réduite d'après la formule (2.9)[72] :

$$\rho_{réd} = Tr_E(\rho_{tot})$$

ce qui donne comme éléments de matrice :

$$\rho_{réd}(i,j) = \sum_{k=1}^{4m} \psi_{i,k}\ \psi_{j,k}$$

La matrice densité réduite comporte donc 4m lignes et colonnes. Le schéma (2.30) montre à quoi correspondent les éléments de matrice en fonction de ceux de ρ_{tot}. Chaque élément $\rho_{réd}(i,j)$ est la trace d'une des $4m^2$ petites matrices de taille (4m,4m) définies par les valeur i et j des états de l'environnement.

[72]Cette formule est donnée ici par volonté de clarté, en pratique la matrice densité réduite est construite directement à partir de la fonction d'onde, cf. formule suivante.

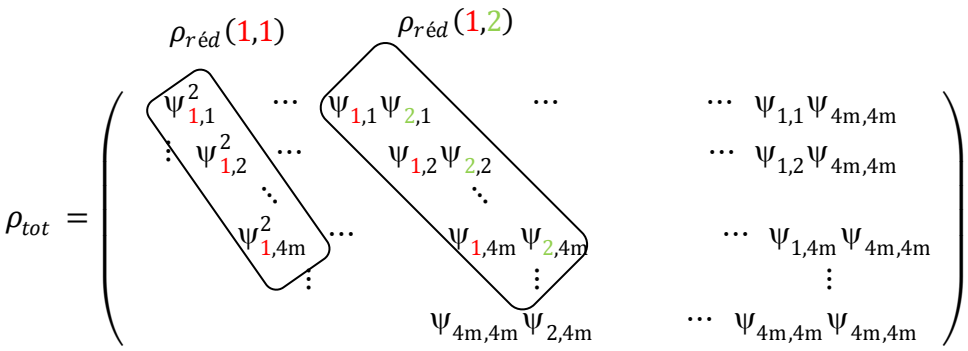


Schéma 2.30 Formation schématique de la matrice densité réduite à partir de la matrice densité. Les valeurs encadrées sont sommées pour donner la valeur de $\rho_{réd}$ notée au-dessus du cadre (seules deux valeurs sont données en exemple). On voit que pour chaque somme, les indices liés au système (en couleur sur le schéma) sont invariants pour tous les produits de ψ sommés.

D'après le schéma (2.30) et la formule (2.9), on voit donc bien que dans cette matrice, on s'affranchit des vecteurs de bases liés à l'environnement, en projetant les contributions liées à l'environnement sur les états du système correspondant. Effectivement, le poids d'un état i donné du système dépend non seulement des coefficients de la fonction d'onde liés à cet état du système i lui-même, mais également, de par la sommation sur l'indice k, des contributions de tous les états de l'environnement quand ils sont combinés à cet état i. On voit donc comment le poids de l'état i est pondéré par l'influence de l'environnement, ce qui permet de prendre en compte indirectement l'influence de l'environnement « à venir » (i.e. qui sera rajouté plus tard dans le système) dans le poids plus ou moins important de cet état i.

Le but d'utiliser la matrice densité réduite est qu'elle est censée nous indiquer quels sont les états du système qui ont a priori le plus de poids dans la fonction d'onde que nous cherchons à optimiser (i.e. ici celle de l'état fondamental).

Cette matrice contient donc les vecteurs de base de la nouvelle base B_R dans laquelle nous cherchons à exprimer les informations contenues dans l'hamiltonien $H_{S\otimes i}$. Tout comme les vecteurs des bases B_S et B_i, les vecteurs de la base B_R sont des combinaisons linéaires de produits de Hartree d'orbitales moléculaires du système. Cependant, dans le programme, ces vecteurs sont stockés grâce à des variables muettes, et les combinaisons linéaires les décrivant ne sont pas connues.[73] En revanche, on garde la trace du nombre total d'électrons que contient chaque vecteur de base. Ce nombre est un nombre entier, qui ne correspond pas à la population d'une orbitale, mais qui est nécessaire pour

[73] Ceci ne pose aucun problème quant à la réussite de l'algorithme. Un groupe s'est arrangé pour garder la trace de ces vecteurs, mais la procédure est pour le moins complexe (réf. 59)

obtenir ces valeurs de population. On garde également la trace du spin total projeté Sz. Conserver ces données est nécessaire au bon fonctionnement de l'algorithme, puisque les connaître permet de mettre un grand nombre d'élements des divers hamiltoniens à 0 comme cela a été mentionné précédemment.

2.3.3.5 Renormalisation

Une fois que la matrice densité est construite, il faut la diagonaliser. Comme on ne désire obtenir qu'une fraction des valeurs et vecteurs propres de la matrice, on peut de nouveau utiliser l'algorithme de diagonalisation de type Davidson, modifié de façon à obtenir les m valeurs propres *les plus grandes* (et les vecteurs propres associés). Ces vecteurs propres sont des vecteurs de taille 4m, et chacun d'entre eux peut être vu comme une combinaison linéaire des vecteurs de la base B_S du système S (de taille 4m). Les valeurs propres correspondantes représentent le poids de chacune de ces combinaisons linéaires dans la nouvelle base B_R. On obtient donc une nouvelle base de m vecteurs dans laquelle le système devra être exprimé.
Pour ce faire, il faut tout d'abord construire une nouvelle matrice, notée O, formée à partir des vecteurs propres de la matrice densité réduite :

$$O = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_m \end{pmatrix}$$

O est donc constituée de m vecteurs, chacun étant de longueur 4m : elle a donc m lignes et 4m colonnes. Celle matrice est directement utilisée pour renormaliser l'hamiltonien $H_{S\otimes i}$ de cette façon :

$$H_R = {}^tO \cdot H_{S\otimes i} \cdot O \qquad (2.31)$$

${}^tO$ est de taille (m,4m), $H_{S\otimes i}$ de taille (4m,4m) et O de taille (4m,m). La matrice résultante H_R est donc de taille (m,m). Cette matrice représente l'hamiltonien du système S⊗i exprimé dans la nouvelle base B_R obtenue à partir de la matrice densité réduite. C'est la dernière étape de la micro-itération : nous avons ré-exprimé l'hamiltonien du système S⊗i, décrivant un site supplémentaire par rapport à S, dans une base de la même taille que celle dans laquelle S seul était décrit.



Schéma 2.32 Renormalisation par projection

Pour autant, même après renormalisation nous ne pouvons pas commencer une autre micro-itération immédiatement. En effet, si nous essayons de faire un nouveau blocking avec le site suivant, il nous faut utiliser la formule vue précédemment (2.26) :

$$H_{S\otimes E} = H_S \otimes \mathrm{Id} + \mathrm{Id} \otimes H_E + \sum_{\substack{i\in S \\ j\in E \\ \sigma}} \langle i|h|j\rangle \left[C^{\dagger}_{\sigma,i}\right]_S \otimes \left[C_{\sigma,i}\right]_E + \hat{V}_{ijkl} + \hat{W}_{ijkl} + \hat{X}_{ijkl} + \hat{Z}_{ijkl}$$

Dans cette formule, les matrices de création et d'annihilation utilisées doivent ici être exprimées dans la base B_R dans laquelle l'hamiltonien H_R est lui-même exprimé. Or, pour le moment, dans notre exemple, nous ne disposons que des matrices de création et d'annihilation dans la base précédente B_S, dans laquelle H_S était exprimé. Tout comme nous avons appliqué la formule (2.31) à l'hamiltonien $H_{S\otimes i}$ pour obtenir l'hamiltonien renormalisé H_R, nous devons appliquer cette formule à toutes les matrices de création et d'annihilation que nous avons stockées pour les exprimer dans la nouvelle base B_R. Par exemple, nous voulons exprimer l'opérateur de création d'un spin up dans l'orbitale 2 (qui dans notre exemple appartient au système) dans la nouvelle base B_R. Nous avons la matrice associée $[C^{\dagger}_{2,\uparrow}]_{B_S}$ exprimée dans la base B_S. Nous allons d'abord calculer $[C^{\dagger}_{2,\uparrow}]_{B_{S\otimes i}}$. On a :

$$\left[C^{\dagger}_{2,\uparrow}\right]_{B_{S\otimes i}} = \left[C^{\dagger}_{2,\uparrow}\right]_{B_S} \otimes [Id]_{B_i}$$

La création ayant lieu dans le système, la partie droite du produit de Kronecker correspondant à la base du site i ajouté ne subit pas de modifications, d'où la présence de la matrice identité. La matrice $[C^{\dagger}_{2,\uparrow}]_{B_{S\otimes i}}$ a bien 4m lignes et colonnes puisque $[C^{\dagger}_{2,\uparrow}]_{B_S}$ est de taille (m,m) et $[Id]_{B_i}$ de taille (4,4).

Puis, on a :

$$\left[C^{\dagger}_{2,\uparrow}\right]_{B_R} = {}^{t}O \cdot \left[C^{\dagger}_{2,\uparrow}\right]_{B_{S\otimes i}} \cdot O$$

Nous devons donc effectuer ces deux opérations pour toutes les matrices de création et annihilation que l'on a, c'est-à-dire pour tous les arrangements de un ou deux spins dans toutes les orbitales dans la base $B_{S\otimes i}$.

2.3.4 Le logiciel DMRG développé

Durant cette thèse, un programme permettant la mise en œuvre de l'algorithme DMRG décrit ici a été écrit *ex nihilo* en langage Fortran 90. Le programme représente environ 2000 lignes de code. Il comprend dix subroutines (dont une externe) et deux fonctions. Schématiquement, sa structure est la suivante :

Initialisation
PARAMETERS
DEF_OPERATORS
DEF_H

PTI-a
ADD_BLOCK (système)
ADD_BLOCK (environnement)

PTI-b
ADD_BLOCK (système)
ADD_BLOCK (environnement)
DEF_UNIVERSE
DIAGONALISATION
DIAG_RESULTATS
DEF_DENSITY, DIAGONALISATION, DIAG_RESULTATS, UPDATE_OPERATOR (système)
DEF_DENSITY, DIAGONALISATION, DIAG_RESULTATS, UPDATE_OPERATOR (environnement)

PTF
ADD_BLOCK (système ou environnement)
DEF_UNIVERSE
DIAGONALISATION
DIAG_RESULTATS
DEF_DENSITY, DIAGONALISATION, DIAG_RESULTATS, UPDATE_OPERATOR (système ou environnement)

Les différentes subroutines ont les rôles suivants :
PARAMETERS : lecture des paramètres du système
DEF_OPERATORS : initialise les matrices création et annihilation de départ
DEF_H : lit et met en mémoire les intégrales mono- et bi-électroniques et les hamiltoniens de départ de chaque site
DEF_UNIVERSE : effectue le produit de Kronecker $S \otimes E$
ADD_BLOCK : ajoute un site i au système et calcule les matrices de création et d'annihilation dans la base $B_{S \otimes i}$
DEF_DENSITY : calcule la matrice densité réduite

UPDATE_OPERATOR : renormalise les opérateurs (hamiltoniens, matrices de création)
DIAG_RESULTATS : affiche les résultats de la diagonalisation (valeurs et vecteurs propres)
OCCUPATION_NUMBER : calcule le nombre d'occupation de chaque orbitale
(external) DIAGONALISATION : algorithme externe de diagonalisation qui calcule un nombre donné de valeurs propres et vecteurs propres (les plus faibles ou les plus grandes)

2.4 Etat actuel du programme

En l'état actuel, le programme est entièrement écrit et est en cours de *debugging*. En effet, la formation de l'hamiltonien ne s'effectue pas encore correctement, le calcul des termes de couplage posant notablement encore quelques problèmes. Les valeurs des énergies obtenues ne sont donc pas correctes, à part pour le système le plus simple (H_2, 2 orbitales), c'est pourquoi des applications n'ont pour le moment pas encore pu être effectuées. Cependant, les itérations en elles-mêmes, ainsi que la partie de renormalisation fonctionnent, et l'algorithme converge.

Il était également envisageable d'améliorer l'efficacité du logiciel, ce qu'ont déjà fait et que continuent à faire de nombreux groupes. Cependant, nous ne nous sommes pas attachés à cet aspect, cela étant un travail relevant plus de l'informatique pure que de la chimie théorique.

Une fois que la partie de *debugging* aura été terminée, des applications pourront être effectuées. Récemment, la DMRG a surtout été appliquée à des systèmes et des problèmes de plus en plus grands et complexes, dans le but d'obtenir des résultats plus précis que ceux fournis par d'autres méthodes. Notre idée ne va pas dans ce sens, et nous avons comme but d'utiliser la fonction d'onde obtenue en fin de calcul afin d'obtenir une densité très précise. Ces calculs de densité permettraient alors de développer de nouvelles fonctionnelles DFT (Density Functional Theory) de meilleure qualité. La théorie de la DFT est au cœur du reste de ce manuscrit, et sera explicitée dans le chapitre suivant.

Chapitre 3 : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Ce chapitre a pour but de présenter une méthode de calcul qui suit une approche différente de celle développée dans les autres méthodes présentées jusqu'ici. En effet, la méthode dite « Théorie de la Fonctionnelle de la Densité » (Density Functional Theory, DFT) repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger à partir de la connaissance de la densité électronique totale du système, notée ρ. Cette grandeur représentant la « quantité » d'électrons présents par unité de volume est a priori plus facile à interpréter que la fonction d'onde, qui a été au centre de notre étude jusqu'à présent. La première propriété de la densité électronique est que son intégration sur tout l'espace est égale au nombre d'électrons total du système :

$$\int \rho(r)dr = N_e$$

Nous allons donc présenter dans une première partie comment la DFT a été développée à partir de cette idée. Nous présenterons tout d'abord les principes de base de la DFT et les fondements théoriques sur lesquels elle repose, puis nous expliciterons quels sont les différents types de fonctionnelles disponibles.

3.1 Fondements théoriques de la DFT

3.1.1 Hamiltonien et densité électronique

En dehors du fait que la densité est une notion intuitive, quel est l'intérêt d'utiliser ρ dans l'optique de résoudre l'équation de Schrödinger ? Le seul paramètre « électronique » présent dans l'hamiltonien du système $\hat{H}$ (équation 1.3) est le nombre total d'électrons N_e. Or, comme on vient de le voir, ce nombre est lié de manière simple à la densité électronique.

Les termes $\hat{T}$ et $\widehat{V_{ee}}$ peuvent donc être réécrits en fonction de la densité électronique[74] :

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\int \Delta_{r'}\, \rho(r,r')|_{\,r'=r}\, dr$$

$$\widehat{V_{ee}} = \iint \frac{\rho(r,r')}{|r-r'|}\, dr dr'$$

[74] Nous travaillerons dans ce chapitre en unités atomiques.

Dans le formalisme de la DFT, les électrons interagissent entre eux et avec un potentiel externe, ici créé par la présence des noyaux atomiques. Dans l'hamiltonien $\hat{H}$, ce potentiel intervient dans le terme $\widehat{V_{ne}}$. En effet, ce terme $\widehat{V_{ne}}$ peut-être réécrit de la façon suivante,

$$\widehat{V_{ne}} = \int v(r)\rho(r)dr$$

Où $v(r)$ est le potentiel ressenti par l'électron, fonction de la position et de la charge des noyaux atomiques :

$$v(r) = -\sum_{k=1}^{N_n} \frac{Z_k}{|r - r_k|}$$

Le potentiel externe v correspondant à l'ensemble des paramètres définissant le système, s'il est possible d'associer à ce potentiel, quel qu'il soit, une unique densité électronique, alors $\hat{H}$ sera fonction de cette densité électronique. La densité électronique étant une fonction de l'espace, on dit alors que l'hamiltonien du système est une *fonctionnelle* de la densité.

3.1.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

En 1964 , Hohenberg et Kohn établirent deux théorèmes[75] qui allaient permettre d'utiliser rigoureusement la densité électronique comme variable de choix pour résoudre l'équation de Schrödinger. En effet, en montrant l'existence d'un unique potentiel externe correspondant à une densité donnée, ils prouvèrent effectivement que l'hamiltonien – et donc par là même l'énergie – était une fonctionnelle de la densité.

Pour ce faire, ils ont adopté un raisonnement par l'absurde en supposant qu'à la même densité électronique donnée ρ étaient associés deux potentiels externes notés v et v'. Soient $\hat{H}$ et $\widehat{H'}$ les hamiltoniens correspondants respectivement à v et v' (différant seulement de par ce potentiel externe) et soient Ψ et Ψ' les vecteur propres normalisés respectifs de l'état fondamental de chaque hamiltonien.

Dans ces conditions, on a :

$$E' < \langle \Psi | \widehat{H'} | \Psi \rangle$$

puisque Ψ n'est pas vecteur propre de $\widehat{H'}$. Or, on peut mathématiquement décomposer $\widehat{H'}$ de la façon suivante :

[75] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, 3B, B864

$$\langle \Psi | \widehat{H'} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \widehat{H'} - \hat{H} | \Psi \rangle = E + \int \rho(r)[v'(r) - v(r)]dr$$

Ψ étant vecteur propre de $\hat{H}$ et ρ étant identique pour $\hat{H}$ et $\widehat{H'}$.

Or, il est tout à fait possible de faire le même raisonnement à partir de E en lieu et place de E' :

$$E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \widehat{H'} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \widehat{H'} | \Psi' \rangle = E' + \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr$$

En sommant les deux inégalités obtenues précédemment, on trouve :

$$E' + E < E + E'$$

ce qui est impossible.

Cela signifie que le postulat de départ est faux, et que la densité électronique « détermine » bien un potentiel externe unique. En d'autres termes, $\hat{H}$ et E sont bien fonctionnelles de la densité électronique.

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn affirme qu'il existe également un principe variationnel dans le formalisme de la DFT similaire à celui existant dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires.

À ce point, la DFT est mise en place d'un point de vue théorique. Dans la suite, nous allons décrire de manière simple comment il est possible, en pratique, d'utiliser cette théorie pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Cependant, obtenir une expression de $\hat{H}$ en fonction de ρ et non plus de Ψ n'apporte pas grand chose en terme de rapidité de calcul, étant donné que l'étape coûteuse de la procédure est l'obtention de E à partir de $\hat{H}$. Pour résumer, le calcul de $\Psi | \hat{H} | \Psi$ est toujours nécessaire pour le moment. Or, c'est justement ce calcul qui était déjà faisable (même si approximativement) avec la procédure Hartree-Fock.

En revanche, comme dit précédemment, puisque $\hat{H}$ est fonctionnelle de ρ, cela signifie que E l'est aussi. Y aurait-il alors une façon d'exprimer E directement en fonction de ρ ?

Les équations données précédemment (§3.1.1) permettant d'exprimer $\hat{H}$ en fonction de ρ pourraient être utilisées pour calculer l'énergie directement, cependant ce calcul reste impraticable étant donné le nombre de variables corrélées. De plus, l'expression de la densité à deux électrons $\rho(r, r')$ est trop complexe.

C'est en 1965 que Kohn et Sham ont introduit une approche permettant de rendre la DFT praticable.[76] Pour ce faire, ils ont tenté de simplifier les choses en considérant tout d'abord un système de densité ρ donnée où les électrons n'interagiraient pas.

3.1.3 Systèmes d'électrons non-interagissants

Si l'on considère le système comme constitué d'électrons non-interagissants, il est simple d'exprimer son hamiltonien en fonction de sa densité électronique. Par analogie avec les notations précédentes, on a :

$$\widehat{H}^{ni} = \widehat{T}_e^{\,ni} + \widehat{V_{ne}}^{ni} + \widehat{V_{ee}}^{ni}$$

L'exposant « *ni* » caractérisant le système comme « non-interagissant ».

Les termes consititutifs de H sont alors donnés par :

$$\widehat{T}_e^{\,ni}[\rho(r)] = -\int \frac{1}{2}\Delta_e\,[\rho(r)]$$

$$\widehat{V_{ne}}^{ni}[\rho(r)] = -\sum_{k=1}^{N_n}\int \frac{Z_k}{|r-r_k|}\rho(r)dr$$

$$\widehat{V_{ee}}^{ni}[\rho(r)] = \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|}\rho(r)dr$$

Pour un tel système, la résolution de l'équation de Schrödinger est aisée puisque aucune corrélation électronique explicite n'est prise en compte. On peut donc facilement obtenir l'énergie de ce système :

$$E^{ni}[\rho(r)] = \left\langle \Psi \middle| \widehat{H}^{ni} \middle| \Psi \right\rangle$$

3.1.4 Energie d'échange et corrélation

Mais évidemment, la valeur de cette énergie n'est pas acceptable, puisqu'elle ne prend pas en compte toute la corrélation dynamique et l'échange quantique. On peut donc écrire :

$$E[\rho(r)] = E^{ni}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$$

où E est l'énergie du système d'électrons *interagissants*. Le terme E_{xc} représente la contribution énergétique de la corrélation et de l'échange, d'où son nom "énergie

[76] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, 4A, A1133

d'échange et corrélation ». Il représente une correction à l'énergie liée à la corrélation dynamique et à l'échange[77], ainsi qu'un terme correctif au système classique :

$$E_{xc} = \Delta T_e + \Delta V_{ee}$$

où ΔT_e représente la différence d'énergie cinétique entre les systèmes d'électrons interagissants et non-interagissants, et ΔV_{ee} la différence d'énergie potentielle d'interaction électron-électron entre ces deux mêmes systèmes.

L'énergie d'échange et corrélation est elle-même également fonctionnelle de la densité électronique. On peut donc « l'ajouter » à l'énergie du système d'électrons non-interagissant pour obtenir *E*.[78]

Du coup, l'hamiltonien du système d'électrons interagissants (le système « réel ») devient :

$$\hat{H} = \hat{H}^{ni} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$$

Dans ce cas, on peut imaginer mettre en place une procédure de type SCF à partir d'une densité électronique de départ (densité « guess »). Cette procédure serait similaire à la procédure Hartree-Fock, si ce n'est que les solutions obtenues seraient des vecteurs propres non plus de l'hamiltonien mono-électronique Hartree-Fock, mais de l'hamiltonien mono-électronique Kohn-Sham[79] :

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{k=1}^{N_n} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \qquad (2.1)$$

Tout cela semble donc parfait, mais il y a un problème : on ne sait pas exprimer analytiquement E_{xc} en fonction de ρ. Pour pouvoir utiliser la DFT en procédure SCF en pratique, il va donc falloir tenter d'approximer cette grandeur. À ce stade, l'introduction de cette approximation aura pour conséquence de rendre la procédure non-variationnelle : on ne peut donc plus assurer que E_0 sera une borne inférieure pour l'énergie, et en pratique l'énergie obtenue par procédure DFT peut être inférieure à l'énergie exacte.[80]

La méthode Hartree-Fock tente de résoudre *exactement* un problème dans le cadre d'une théorie *approchée* où l'équation de Schrödinger est délibérément simplifiée. À

[77] La notation usuelle « xc » pour désinger l'énergie d'échange et corrélation s'explique par l'initiale du mot corrélation, à laquelle est associée le « x » qui, en anglais, est souvent utilisé pour abrégér le son « ex », présent dans « exchange ».

[78] Les autres termes de l'équation ne changent pas puisqu'ils dépendent des positions des électrons et noyaux, et que ces positions sont forcément inchangées puisque la densité électronique des systèmes d'électrons interagissants et non-interagissants est identique.

[79] Le spin n'est pas explicitement pris en compte ici : chaque valeur propre obtenue sera donc dégénérée deux fois (une pour chaque spin-orbitale).

[80] Exemple pour l'atome d'hydrogène : énergie exacte -0.5 u.a., énergie donnée par la fonctionnelle BPW91 -0.5042 u.a.

l'inverse, la DFT est une théorie *exacte* dans le cadre de laquelle on résout le même problème de manière *approximative*.

3.2 Différentes fonctionnelles d'échange et corrélation

Le problème qui se pose à présent consiste à construire de toutes pièces l'énergie d'échange et corrélation E_{xc}. De manière à expliciter plus clairement comment cela a été fait, nous allons adopter les conventions de notation habituelles. En particulier, la dépendance en ρ de E_{xc} est exprimée de la façon suivante :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]dr$$

où ε_{xc} est une « densité d'énergie par particule » qui dépend elle-même de ρ.

De plus, on sépare les portées de la corrélation et de l'échange :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$$

Il est donc possible de développer séparément une densité d'énergie qui décrira l'échange, et une autre qui décrira la corrélation. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter différentes expressions de la densité d'énerige ε_{xc}, à l'origine de différentes méthodes qui ont été développées dans le but de faire des calculs de type DFT. On parle alors des différentes « fonctionnelles d'échange et de corrélation » puisque la seule différence entre toutes les fonctionnelles utilisées en DFT repose uniquement sur l'expression de ε_{xc}.

3.2.1 Fonctionnelles LDA

La première idée a été de considérer ε_{xc} comme dépendant « localement » de la densité, c'est-à-dire que la valeur de ε_{xc} à une position donnée dépend seulement de la valeur de la densité électronique en cette position. On est alors dans le cadre de la Local Density Approximation (LDA). Plus précisément, la densité électronique est alors modélisée dans ce cadre par celle d'un gaz uniforme d'électrons. Dans ce cas, Slater a obtenu une expression exacte pour la densité d'énergie d'échange[81] :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x \sqrt[3]{\rho(r)}$$

où C_x est une constante appelée « coefficient de Slater ».[82]

En revanche, même pour un modèle aussi simple, aucune expression analytique n'a été trouvée pour ε_c. Par conséquent, le comportement de ε_c n'a pu qu'être déduit : Ceperley et Alder ont calculé très précisément l'énergie totale de gaz d'électrons à différentes

[81] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **1930**, 36, 1, 57

[82] $C_x = \frac{3}{4}\sqrt[3]{\frac{3}{\pi}}$

densités, et en soustrayant au résultat les termes d'énergie connus ils ont obtenu un reste qui n'est autre que ε_c.[83] Le résultat a par la suite été ajusté sur une fonction mathématique : l'expression obtenue est alors extrêmement complexe.[84]

Il est en outre possible de tenir compte de la polarisation de spin dans le cadre de l'approximation LDA. On parle alors de « spin-DFT » et de Local *Spin*-Density Approximation, ou LSDA.

3.2.2 Fonctionnelles GGA et meta-GGA

Les fonctionnelles de type LDA ne donnent pas de très bons résultats pour un système chimique[85] : considérer la densité électronique comme uniforme pour un tel système est une approximation très grossière. Pour prendre en compte l'inhomogénéité du nuage électronique dans le calcul de l'énergie d'échange et corrélation, il convient donc d'introduire une dépendance en le gradient de la densité dans le calcul de ε_{xc}.

Les fonctionnelles présentant une telle forme sont dites comme suivant l'approximation du gradient généralisée (GGA). En général, le gradient est introduit sous la forme d'un terme correctif à la densité d'énergie LSDA :

$$\varepsilon_{xc}^{GGA} = \varepsilon_{xc}^{LSDA} + \Delta\varepsilon_{xc}\left[\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{\frac{4}{3}}(r)}\right]$$

Des fonctionnelles d'échange, ajustées sur des résultats expérimentaux à travers la présence de paramètres empiriques[86], ont alors été développées : on peut citer par exemple la fonctionnelle de Becke, notée B[87] ou la fonctionnelle de Perdew et Wang, notée PW91[88]. D'autres fonctionnelles d'échange, qui ne comportent aucun paramètre lié à l'expérience mais dont la forme est fondée sur des considérations théoriques, existent, comme par exemple la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (notée PBE).[89]

De la même façon, des fonctionnelles de corrélation incluant des paramètres (comme la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr LYP[90]) ou sans paramètres (comme PW91[91]) ont été développées. Certaines fonctionnelles de corrélation portent le même nom que des

[83] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, 45, 7, 566
[84] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 8, 1200
[85] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, 55, 16, 1665
[86] On ne peut plus alors parler véritablement de procédé *ab initio*, mais la dénomination « DFT semi-empirique » est employée pour d'autres cas plus particuliers.
[87] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 6, 3098
[88] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **1993**, 48, 4978
[89] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 18, 3865
[90] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 2, 785
[91] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 23, 13244

fonctionnelles d'échange, car elles ont été développées par les mêmes groupes. Par exemple, PBE désigne également une fonctionnelle de corrélation.[89]

En pratique, pour effectuer un calcul utilisant une fonctionnelle, on choisit une combinaison d'une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation. On a par exemple accès à la fonctionnelle GGA « BLYP » associant la fonctionnelle d'échange GGA B et la fonctionnelle de corrélation GGA LYP.

Les résultats donnés par les fonctionnelles GGA sont en général bien meilleurs que ceux donnés par des fonctionnelles LSDA. Cependant, pour augmenter la précision de la dépendance en densité, des fonctionnelles incluant le laplacien de la densité électronique ont également été développées. Elles sont alors dites « meta-GGA ».

3.2.3 Fonctionnelles hybrides

Jusqu'à présent, dans un calcul DFT, l'énergie d'échange et corrélation est donc approximée et « ajoutée » artificiellement à un système d'électrons non-interagissants. Or, lors d'un simple calcul de type Hartree-Fock, l'énergie d'échange est calculée de manière exacte pour un système d'électrons interagissants. Becke a donc eu l'idée de connecter les deux systèmes suivant le principe dit de la « connexion adiabatique ». En pratique, cela revient à introduire une part d'échange Hartree-Fock, dit « exact », dans le calcul DFT de l'énergie d'échange et corrélation.[92] Les fonctionnelles construites sur ce principe sont dites « hybrides ».

La première fonctionnelle hybride fut BH&H (pour B *half and half*)[93], qui inclut 50% d'échange Hartree-Fock. D'autres fonctionnelles hybrides plus complexes ont vu le jour par la suite, l'une des plus connues étant B3LYP[90,94], où des énergies d'échange et de corrélation issues de fonctionnelles LSDA et GGA et de l'échange Hartree-Fock sont mélangées. B3LYP contient trois (le « 3 » de « B3LYP ») paramètres a, b et c qui ont été optimisés dans le but de reproduire au mieux certains résultats expérimentaux[95] :

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

$$\text{avec } \Delta E_x^B = E_x^B - E_x^{LSDA}$$

Des fonctionnelles hybrides dites « parameter-free » ont également été développées. Parmi celles-ci, on peut citer la fonctionnelle PBE0[96] (« 0 » pour « zéro paramètre »)

[92] Introduire 100% d'échange Hartree-Fock en DFT ne serait cependant pas correct, l'échange dit « exact » l'étant vis-à-vis de l'hamiltonien Hartree-Fock, mais pas de l'hamiltonien Kohn-Sham.
[93] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1372
[94] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648
[95] En pratique, a=0.20, b=0.72, c=0.81.
[96] Egalement appelée PBE1PBE

pour laquelle le pourcentage d'échange HF introduit a été fixé à 25% à partir de considérations théoriques.[97]

Les performances des fonctionnelles B3LYP et PBE0 sont comparables, et les résultats des fonctionnelles hybrides en général sont de très bonne qualité, pour un temps de calcul plus élevé que pour les fonctionnelles GGA.

À noter que plus récemment ont été développées des fonctionnelles dites « double-hybrides », incluant, en plus de l'échange Hartree-Fock, une part d'échange issue d'autres méthodes comme notamment la méthode MP.[98]

3.2.4 Fonctionnelles hybrides à séparation de portée

Il est possible de rendre plus complexe la façon dont l'échange Hartree-Fock est introduit dans l'expression de l'énergie d'échange et corrélation en faisant varier le pourcentage d'échange introduit en fonction de la distance interélectronique r_{12}. Par exemple, la fonctionnelle HSE[99] n'inclut d'échange Hartree-Fock que pour des faibles valeurs de r_{12}, alors que la fonctionnelle LC-ωPBE[100] présente de l'échange Hatree-Fock « pur » (à 100%) pour de grandes valeurs de r_{12}. On doit donc alors introduire un nouveau paramètre dit « de coupure » qui détermine la distance interélectronique pour laquelle l'échange Hartree-Fock apparaît ou disparaît. De telles fonctionnelles sont dites « à séparation de portée » et sont la plupart du temps utilisées pour étudier des types de sytèmes précis, comme par exemple des systèmes à transfert de charge. Dans le chapitre 4, nous décrirons plus en détail ce type de fonctionnelles.

La DFT permet donc, grâce à un grand nombre de fonctionnelles disponibles, de décrire avec un très bon rapport résultat/temps de calcul l'état fondamental d'un grand nombre de systèmes différents. Depuis ses premiers développements, cette méthode a toujours connu de plus en plus de succès et se présente maintenant comme une méthode de choix et de référence pour tout chimiste théoricien.

Cependant, l'étude de l'état fondamental ne suffit pas à modéliser tous les systèmes et phénomènes chimiques (spectroscopie UV-visible, systèmes magnétiques...). Il est donc nécessaire d'avoir à disposition une méthode permettant une étude précise des transitions électroniques vers les états excités, et des états excités eux-mêmes.

---

[97] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 13, 6158-70 ; M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 11, 5029

[98] S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 3, 34108 ; E. Brémond, C. Adamo, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 135, 2, 24106

[99] J. Heyd, G. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 1187-92 ; J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 219906

[100] O.A. Vydrov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 23, 234109

3.3 La DFT dépendante du temps

Dans cette deuxième partie, nous allons donner un aperçu très simple des idées sur lesquelles repose la DFT dépendante du temps (Time-dependent DFT, TD-DFT) et montrer comment elle permet d'avoir accès aux transitions électroniques.

Pour ce faire, il est nécessaire de reprendre le raisonnement à partir de l'équation de Schrödinger, qui sera ici présentée dans sa version dépendante du temps. Le raisonnement à l'origine de la TD-DFT étant similaire à celui qui est à la base de la DFT[101], le tout sera présenté de façon plus succincte. De plus, les théorèmes et méthodes de résolution devenant très complexes du point de vue mathématique, ils seront ici abordés seulement de manière qualitative.

3.3.1 Equation de Schrödinger dépendante du temps

L'évolution temporelle d'un système de particules en réponse à une perturbation suit l'équation de Schröndinger dépendante du temps :

$$i\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}(t)[\Psi(t)] \qquad (2.2)$$

où Ψ est la fonction d'onde dépendante du temps :

$$\Psi = \Psi(x_1, \cdots, x_n, t)$$

suivant la condition condition initiale $\Psi(x_1, \cdots, x_n, t = t_0) = \Psi_0$.

L'hamiltonien dépendant du temps $\hat{H}(t)$ est alors donné par :

$$\hat{H}(t) = -\frac{1}{2}\Delta_r + \hat{V}(r,t)$$

Le laplacien étant un opérateur ne dépendant pas du temps, il reste inchangé. La perturbation (par exemple celle créée par un rayonnement laser) influence l'énergie potentielle du système et est donc incluse dans l'opérateur $\hat{V}(r,t)$ sous la forme d'un potentiel perturbatif :

$$\hat{V}(r,t) = \widehat{V_{ne}} + \widehat{V_{ee}} + \hat{V}_{pert}\ (t)$$

Le potentiel perturbatif total $\hat{V}_{pert}$ est le seul terme dépendant du temps dans l'hamiltonien, et il est pris comme somme des potentiels perturbatifs ressentis par chaque électron :

[101] E. Gross, K. Burke, Basics. Dans *Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer, Berlin-Heidelberg, **2006**.

$$\hat{V}_{pert}\ (t) = \sum_{i=1}^{N_e} v_{pert}\ (r_i, t)$$

On peut donc définir un potentiel dit « externe » ressenti par chaque électron, qui prend en compte ce potentiel perturbatif ainsi que le potentiel dû aux noyaux atomiques (défini précédemment) :

$$v_{ext}\ (r_i, t) = v(r_i) + v_{pert}\ (r_i, t)$$

Tout comme dans le cas indépendant du temps, les fonctions d'onde vecteurs propres de l'équation (2.2) devront être polyélectroniques, antisymétriques, exprimées sous forme d'un déterminant de Slater et respecter les conditions aux limites définies dans le chapitre 1.

Dans le cadre de l'approche TD-DFT, la densité électronique sera bien évidemment toujours la variable de choix, mais elle sera ici également dépendante du temps. Néanmoins, son intégration sur tout l'espace pour tout temps t sera toujours égale au nombre total d'électrons N_e.

De la même façon que les théorèmes de Hohenberg-Kohn légitiment l'application pratique de la DFT en lui établissant des fondements théoriques solides, un cadre théorique est nécessaire à la TD-DFT.

3.3.2 TD-DFT : Notions théoriques

3.3.2.1 Théorème de Runge-Gross

Le théorème de Runge-Gross (1984)[102] est l'équivalent direct du premier théorème de Hohenberg-Kohn pour la TD-DFT. En effet, il montre qu'à une densité électronique donnée est lié un unique potentiel externe v_{ext}. Le principe utilisé pour prouver ce théorème est le même que pour le théorème de Hohenberg-Kohn : il s'appuie sur un raisonnement par l'absurde. On tente donc de prouver que deux potentiels externes qui diffèrent de plus d'une fonction dépendant uniquement du temps (cette fonction étant donc une constante de l'espace) sont forcément à l'origine de deux densités électroniques différentes. En d'autres termes, on veut prouver l'implication mathématique suivante :

$$(\nexists c(t),\ v_{ext} + c(t) = v'_{ext}) \Rightarrow \rho \neq \rho'$$

La preuve complète du théorème est complexe et longue, et par souci de concision et de simplicité elle ne sera pas explicitée ici.

Le théorème de Runge-Gross confirme ainsi que l'hamiltonien dépendant du temps est bien une fonctionnelle de la densité électronique dépendante du temps. En revanche,

[102] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 52, 12, 997

contrairement au cas de la DFT, il n'y a pas ici de principe variationnel vérifié par l'énergie du système. Cependant, il est possible de développer un principe variationnel sur une autre grandeur du système, appelée action, notée $\mathcal{A}$ et définie de la façon suivante :

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

3.3.2.2 Approche Kohn-Sham

L'approche Kohn-Sham pour la TD-DFT[101] suit sensiblement les mêmes principes que pour la DFT : on construit un hamiltonien mono-électronique que l'on exprime en fonction de la densité électronique, dans le but de résoudre l'équation de Schrödinger mono-électronique :

$$i\frac{\partial \psi_i(x,t)}{\partial t} = h_i(t)\,\psi_i(x,t) \qquad (2.3)$$

L'expression explicite de l'hamiltonien est également construite à partir d'un système d'électrons non-interagissants :

$$h_i(t) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{k=1}^{N_n}\frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r',t)}{|r_i - r'|}dr' + v_{pert}\,(r_i,t) + \frac{\delta \mathcal{A}_{xc}}{\delta \rho}$$

L'expression de h_i est semblable à celle de l'hamiltonien de Kohn-Sham (équation 2.1), cependant ici vient s'ajouter un terme supplémentaire : le potentiel perturbatif v_{pert}. De plus, le potentiel lié à l'énergie d'échange et corrélation n'est plus $\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$ mais fait maintenant intervenir le terme d'action $\mathcal{A}_{xc}$.

Le même problème qu'en DFT se pose donc en TD-DFT : l'expression exacte de $\mathcal{A}_{xc}$ n'est pas connue, et il convient donc de l'approximer. De plus, contrairement au cas DFT, les N_e équations (2.3) sont très lourdes à résoudre. Pour ce faire, la plupart des logiciels de TD-DFT utilisent la théorie de la réponse linéaire, dont le principe va être abordé ici.

3.3.3 Résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps

3.3.3.1 Théorie de la réponse linéaire

Le principe de la théorie de la réponse linéaire est de se placer dans l'espace des fréquences en faisant subir aux grandeurs dépendant du temps (densité électronique et potentiel) une transformation de Fourier.[101]

La dépendance en temps se traduit alors par une perturbation en fréquence subie par un terme indépendant de ω. Dans le cas de la densité, ce terme indépendant de ω peut être interprété comme la densité électronique de l'état fondamental avant perturbation et est noté ρ_{GS}.

$$\rho(r,\omega) = \rho_{GS}(r) + \delta\rho(r,\omega)$$

$$v_{ext}(r,\omega) = v_{ext}(r) + \delta v_{ext}(r,\omega)$$

De plus, dans ce cadre, une relation lie alors la perturbation de la densité électronique à la perturbation du potentiel externe à travers la fonction de réponse χ du système des électrons non-interagissants.[101,103]

$$\delta\rho(r,\omega) = \int \chi(r,r',\omega)\delta v_{ext}(r',\omega)dr'$$

3.3.3.2 Approximation adiabatique et résolution

On peut alors montrer que pour résoudre le problème, il est nécessaire et suffisant de trouver les pôles de la fonction de réponse χ. Cela demande d'évaluer le potentiel lié à l'énergie d'échange et corrélation. On peut avoir accès à ce potentiel à travers l'approximation adiabatique selon laquelle le système, à chaque pas de temps, est localement proche de l'équilibre.

Dans ce cadre, en pratique, la procédure effectuée est la suivante : on fait un calcul de DFT simple qui nous donne les valeurs propres du système (ε_i) et les vecteurs propres associés (ψ_i). À partir ce ces données, on peut calculer la fonction de réponse χ. Il est ensuite nécessaire de calculer les pôles de cette fonction, ce qui nous permet de construire une nouvelle équation aux valeurs propres dont les solutions sont les énergies d'excitation du système, les vecteurs propres associés permettant ensuite d'accéder aux forces d'oscillateur correspondantes.

3.3.4 En pratique

Tout comme pour la DFT, il convient donc pour effectuer un calcul de type TD-DFT de spécifier quelle est la fonctionnelle d'échange et corrélation à utiliser.

Les performances de la TD-DFT sont bonnes, en particulier pour les fonctionnelles hybrides telles B3LYP. En général, les excitations de faible énergie sont les mieux modélisées, les excitations de plus haute énergie et les systèmes à transfert de charge s'avérant plus problématiques. Un critère empirique selon lequel la TD-DFT fournit de bons résultats a été explicité par Casida, Casida et Salahud en 1998 : les énergies

[103] M. E. Casida, Time-Dependent Density Functional Response Theory of Molecular Systems : Theory, Computational Methods, and Functionals. Dans *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory. Elsevier*, Amsterdam, **1996**.

d'excitations étudiées doivent être très inférieures au potentiel d'ionisation du système, et les orbitales vacantes étant peuplées par ces excitations ne doivent pas correspondre à des valeurs propres positives. Cependant, pour des raisons encore mal comprises, la fonctionnelle PBE0 semble moins affectée par ce type de problèmes.

La DFT et la TD-DFT sont toujours au centre de nombre de recherches, qui tendent pour la plupart à mener au développement de nouvelles fonctionnelles, en tentant d'approximer de façon toujours plus précise l'énergie d'échange et de corrélation : les fonctionnelles double-hybrides ont déjà été mentionnées plus haut, mais ce ne sont pas les seules, et l'objet du chapitre suivant est de présenter deux de ces nouvelles fonctionnelles, ainsi que les tests qu'elles ont subi afin d'évaluer leurs capacités. Il convient de préciser que les molécules présentant un transfert de charge élevé restant des systèmes difficiles pour la DFT, de tels sytèmes sont parfaitement appropriés pour mesurer les performances de nouvelles fonctionnelles. On peut alors adopter une approche dite *theory vs. theory* dont le but est de comparer les résultats fournis par différentes méthodes de calcul.

Chapitre 4 : Evaluation des performances des fonctionnelles HISS pour la description d'états excités de systèmes moléculaires

L'utilisation de plus en plus fréquente de la DFT et de la TD-DFT en chimie théorique, que ce soit pour modéliser des systèmes moléculaires ou périodiques, rend nécessaire le développement de fonctionnelles de plus en plus perfectionnées, permettant d'obtenir des résultats d'excellente qualité tout en étant applicables à un spectre large de systèmes et en maintenant des temps de calcul raisonnables. Nous allons présenter dans ce chapitre une étude effectuée sur deux des fonctionnelles les plus récentes, développées par Henderson, Izmaylov, Scuseria et Savin (HISS).[104] Ces fonctionnelles font partie de la famille des fonctionnelles à séparation de portée, notion que nous avons déjà abordée dans le chapitre 3 et que nous allons ici préciser. Puis, nous détaillerons les systèmes sur lesquelles les fonctionnelles HISS ont été testées et les raisons pour lesquelles ce test a été effectué, et enfin nous présenterons et discuterons les résultats obtenus.

4.1 Fonctionnelles hybrides à séparation de portée

4.1.1 Généralités

Les fonctionnelles dites « hybrides » , c'est-à-dire combinant un terme d'échange DFT et un terme d'échange Hartree-Fock, ont déjà été rapidement présentées. Les premières fonctionnelles hybrides développées sont dites « globales » car elles introduisent le même pourcentage d'échange Hartree-Fock quelle que soit la distance inter-électronique (que l'on notera ici r_{12}). Les fonctionnelles hybrides globales comprennent les fonctionnelles dites paramétrées (comportant un certain nombre de paramètres à travers lesquels les performances de la fonctionnelle sont ajustées sur des données expérimentales, comme par exemple la fonctionnelle B3LYP) et les fonctionnelles dites non-paramétrées (comme la fonctionnelle PBE0). La philosophie qui réside au cœur de leur conception est différente, mais leur but est le même : être applicable au spectre le plus large possible de systèmes différents, en donnant de bons résultats dans un maximum de cas, afin d'assurer une grande fiabilité à l'utilisateur. En pratique, les performances des fonctionnelles hybrides globales sont bien meilleures que celles des fonctionnelles semi-locales de type GGA.

[104] T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, A. Savin, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127, 221103

Cependant, comme les méthodes d'élaboration de ces fonctionnelles reposent sur diverses approximations, il est toujours possible de trouver des systèmes ou des propriétés dont la modélisation pose quelques difficultés : on peut citer par exemple les énergies d'activation de réactions chimiques[105] ou les polarisabilités des polyènes conjugués.[106] De la même façon, dans le cadre de la TD-DFT, les énergies des excitations de type Rydberg sont systématiquement sous-estimées, et les forces d'oscillateur associées également.[107] Les excitations de type transfert de charge sont également problématiques.[108]

Ces difficultés viennent en partie du comportement asymptotique du potentiel d'échange $\frac{\delta E}{\delta \rho}$ pour les grandes valeurs de r_{12}, qui est mal reproduit par les fonctionnelles hybrides. En effet, le potentiel d'échange exact doit suivre une asymptote en $-\frac{1}{R}$; or dans le cas des fonctionnelles hybrides l'asymptote est $-\frac{c}{R}$ où c représente la fraction d'échange exact contenu dans la fonctionnelle.

La modélisation des systèmes périodiques métalliques représente aussi une difficulté pour les fonctionnelles hybrides : en effet, pour ces systèmes, prendre en compte l'interaction d'échange, qui est non-locale par essence, pour des valeurs élevées de r_{12} n'est pas rigoureux d'un point de vue physique. Or, comme on vient de le voir, cette interaction d'échange diminue très lentement avec r_{12}, et n'est donc pas négligeable à longue distance.

Ces deux types de problèmes ont donc conduit au développement de nouvelles fonctionnelles, dites « à séparation de portée », où ces erreurs de comportement sont corrigées. Dans les deux cas, cela implique de faire varier la portion d'échange exact Hartree-Fock en fonction de la distance électronique : l'augmenter à longue distance dans le premier cas et le réduire drastiquement (toujours à longue distance) dans le second cas. Ces fonctionnelles seraient donc « spécialisées » pour modéliser particulièrement des interactions ou propriétés à courte ou longue distance, tout en donnant toujours des résultats de bonne qualité pour des modélisations à caractère plus général qui étaient déjà bien traitées par les hybrides globales (propriétés physico-chimiques des molécules, grandeurs thermodynamiques, ...).

Les fonctionnelles à séparation de portée se classent en deux familles : à courte portée et à longue portée, en fonction de l'intervalle de valeurs de r_{12} pour lesquels l'échange HF est introduit.

---

[105] Y. Zhang, W. Yang, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 2604

[106] B. Champagne, E. A. Perpete, S. J. A. van Gisbergen, E.-J. Baerends, J. G. Snijders, C. Soubra-Ghaoui, K. A. Robins, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 10489

[107] N. Matsuzawa, A. Ishitani, D. A. Dixon, T. Uda, *J. Phys. Chem.*, **2001**, 105, 4953 ; M. E. Casida, D. R. Salahub, J. Chem. Phys., 2000, 113, 8918 ; F. Appel, E. K. U. Gross, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 90, 043005

[108] A. Dreuw, J. L. Weisman, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119, 2943 ; H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, 3540

4.1.2 Fonctionnelles à courte et longue portée

L'intérêt d'utiliser des fonctionnelles à séparation de portée est donc de pouvoir moduler finement l'apport de l'échange Hartree-Fock en fonction du système considéré. On utilisera donc plutôt une fonctionnelle à courte portée (telle HSE[99]) pour modéliser des métaux ou des semi-conducteurs, et une fonctionnelle à longue portée (comme LC-ωPBE[100]) pour modéliser des phénomènes comme le transfert de charge, tout en faisant en sorte de conserver une bonne description des systèmes déjà bien traités par les hybrides globales. Elles rentrent donc dans le cadre d'une philosophie légèrement différente de celle des hybrides globales : on les utilisera plutôt pour des cas difficiles, ou pour des systèmes bien spécifiques pour lesquels les hybrides échouent.

D'un point de vue pratique, comment introduire la séparation de portée ? On introduit une fonction d'erreur[109] qui permet, dans les opérateurs correspondants, de séparer la distance inter-électronique en deux domaines distincts : un domaine dit de « courte portée », noté SR (*short-range*), pour les faibles valeurs de r_{12}, et un dit « de longue portée », noté LR (*long-range*), pour les grandes valeurs de r_{12}.

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\mathrm{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\mathrm{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}$$

Le terme de gauche correspond au domaine SR, et celui de droite au domaine LR. La fonction erf est la fonction d'erreur, et la fonction erfc est son complémentaire.

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2}\, dt$$

$$\mathrm{erfc(x)} = 1 - \mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} e^{-t^2}\, dt$$

Schématiquement, la fonction d'erreur vaut 0 à l'origine, puis tend rapidement vers 1 lorsque l'on s'éloigne de l'origine. Ainsi, on voit que pour de faibles valeurs de r_{12} le terme SR devient prépondérant (la fonction erf tendant vers 0), alors que pour de grandes valeurs de r_{12} ce même terme SR tend vers 0. Le paramètre de coupure ω, exprimé en bohr^{-1}, permet de moduler à partir de quelle distance la partie SR sera négligeable devant la partie LR et vice-versa. Par exemple, pour une valeur donnée ω_0 de ω, le terme LR deviendra majoritaire dès que le produit $\omega_0 r_{12}$ sera supérieur à 1, donc pour $r_{12} > \frac{1}{\omega_0}$. En jouant à la fois sur ce paramètre ω_0 et sur le pourcentage d'échange Hartree-Fock introduit, on crée ainsi la fonctionnelle à séparation de portée désirée.

[109] Le nom « fonction d'erreur » vient de la statistique, domaine pour lequel ces fonctions furent utilisées au départ. Leur utilisation a changé, mais le nom est resté.

Par exemple, si l'on choisit ω_0 = 0.11 bohr^{-1} et que l'on impose un pourcentage d'échange Hartree-Fock égal à 25% dans le terme SR , on obtient la fonctionnelle à courte portée HSE.

De même, si l'on choisit ω_0=0.42 bohr^{-1} et que l'on impose un pourcentage d'échange Hartree-Fock égal à 100% dans le terme LR, on obtient la fonctionnelle à longue portée corrigée pour l'asymptote LC-ωPBE.

La figure 4.1 montre l'évolution de la fraction d'échange Hartree-Fock en fonction de r_{12} pour ces deux fonctionnelles, étant donnés les paramètres ci-dessus. On retrouve bien la valeur de 100% à longue distance pour LC-ωPBE et de 25% pour r_{12} = 0 dans le cas de HSE et l'on voit bien comment l'introduction de la fonction d'erreur permet d'obtenir une variation « en douceur » de cette fraction d'échange.

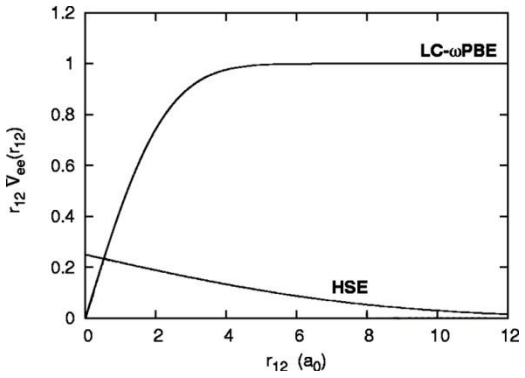


Figure 4.1 Fraction d'échange Hartree-Fock en fonction de la distance interélectronique pour les fonctionnelles HSE et LC-ωPBE. Pris de la réf. 104

Les approches suivies par les fonctionnelles HSE et LC-ωPBE semblent donc contradictoires. Serait-il possible de les « réconcilier » en développant une nouvelle fonctionnelle qui prendrait les bons côtés de chacune d'entre elle ? En effet, HSE et LC-ωPBE peuvent toutes deux modéliser correctement un grand nombre de propriétés, comme les énergies atomiques et les chaleurs de formation. Cependant, HSE n'est pas très efficace pour le calcul d'énergies d'activation, mais ses performances sont très satisfaisantes pour les « gaps », ces derniers étant problématiques pour LC-ωPBE.

L'idée fondamentale à la base du développement des fonctionnelles HISS, que nous allons maintenant expliciter précisément, vient du fait qu'il existe justement une zone « intermédiaire » de valeurs de r_{12} pour laquelle l'échange Hartree-Fock est présent de manière importante à la fois chez HSE et LC-ωPBE[110] (figure 4.1).

[110] En effet, le paramètre de coupure ω_0 a une valeur plus faible dans HSE que dans LC-ωPBE.

4.2 Etude d'une fonctionnelle à moyenne portée

4.2.1 Les fonctionnelles HISS-A et HISS-B

Les fonctionnelles HISS-A et HISS-B ont donc été développées par Henderson et al. pour tenter de combiner les avantages apportés d'un côté par les fonctionnelles à courte portée (comme HSE) et d'un autre côté par celles à longue portée (LC-ωPBE) en établissant un compromis entre les deux.[104,111]

L'idée derrière les fonctionnelles de type HISS est donc d'introduire de l'échange Hartree-Fock principalement dans la zone « intermédiaire » de valeurs de r_{12}, d'où le nom de « middle-range functional » ou « fonctionnelle à moyenne portée ». En pratique, le but était de construire une fonctionnelle qui puisse fournir de bons résultats pour les systèmes périodiques (notamment les métaux et semi-conducteurs) tout comme HSE, mais qui puisse également être polyvalente, en étant fiable pour modéliser des systèmes moléculaires, telle LC-ωPBE.

Comment introduire la notion de « moyenne portée » en pratique ? On procède de même que pour la séparation en courte et longue portée, sauf qu'il y a maintenant trois zones distinctes séparées grâce à des combinaisons linéaires de fonctions d'erreur :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\mathrm{erfc}(\omega_{SR} r_{12})}{r_{12}} + \frac{\mathrm{erfc}(\omega_{LR} r_{12}) - \mathrm{erfc}(\omega_{SR} r_{12})}{r_{12}} + \frac{\mathrm{erf}(\omega_{LR} r_{12})}{r_{12}}$$

On voit bien que pour de petites valeurs de r_{12} seul le terme de gauche n'est pas négligeable, et de même pour le terme de droite pour de grandes valeurs de r_{12}. Le terme de gauche représente donc la région SR, le terme de droite la région LR, et le terme du milieu la région « middle-range » (MR). De manière logique, on a maintenant deux paramètres de coupure sur lesquel on peut jouer pour définir la zone MR : ω_{SR} et ω_{LR}. Si $\omega_{SR} = \omega_{LR}$, la région MR disparaît et on retombe bien sur la séparation en SR et LR vue précedemment.

Dans le cadre d'une séparation en trois zones, l'énergie d'échange de la fonctionnelle à moyenne portée peut s'écrire ainsi dans le cas général :

$$E_x = (1 - c_{SR})E_x^{SR-KS} + c_{SR}E_x^{SR-HF} + (1 - c_{MR})E_x^{MR-KS} + c_{MR}E_x^{MR-HF} + (1 - c_{LR})E_x^{LR-KS} + c_{LR}E_x^{LR-HF}$$

En plus des deux paramètres ω_{SR} et ω_{LR}, il y a donc également à notre disposition trois paramètres nous permettant de choisir quel pourcentage d'échange Hartree-Fock introduire dans chaque région. Par exemple, l'ensemble des paramètres $\omega_{SR} = \omega_{LR} = 0.11\ \mathrm{bohr}^{-1}$ (auquel cas c_{MR} disparaît puisque la région MR n'existe plus), $c_{SR} = 0.25$ et

[111] T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, A. Savin, *J. Chem. Theory. Comput.*, **2008**, 4, 1254

c_{LR} = 0 correspond à la fonctionnelle HSE. De même, LC-ωPBE correspond à $\omega_{SR} = \omega_{LR}$ = 0.42 bohr^{-1} , c_{SR} = 0 et c_{LR} = 1.

HISS ayant été développée pour pouvoir traiter convenablement les systèmes métalliques avant tout, il convient donc de faire disparaître l'échange Hartree-Fock à longue portée, et donc d'avoir c_{LR} = 0, tout comme dans HSE. On a alors :

$$E_x = (1 - c_{SR})E_x^{SR-KS} + c_{SR}E_x^{SR-HF} + (1 - c_{MR})E_x^{MR-KS} + c_{MR}E_x^{MR-HF} + E_x^{LR-KS}$$

HISS-A a été développée véritablement comme « pont » entre HSE et LC-ωPBE, et donc les valeurs correspondantes (respectivement) ω_{LR} = 0.11 bohr^{-1}et c_{MR} = 1 ont été choisies. Les valeurs de c_{SR} et ω_{SR} ont été choisies de façon à obtenir les meilleurs résultats possibles dans des calculs « tests » d'énergies d'atomisation et d'énergies d'activation. Ont alors été obtenus ω_{SR} = 0.42 bohr^{-1} (correspondant à la valeur de LC-ωPBE) et c_{SR} = 0. L'échange Hartree-Fock n'est donc véritablement présent qu'à moyenne portée.

Dans HISS-B, cette idée est conservée (et donc on a également $c_{SR} = c_{LR}$ = 0) mais les valeurs des paramètres de coupure et du pourcentage d'échange Hartree-Fock présent dans la région « du milieu » ont été choisis de manière à reproduire le mieux possible certains résultats expérimentaux. On obtient alors c_{MR} = 0.6 , ω_{SR} = 0.84 bohr^{-1} et ω_{LR} = 0.2 bohr^{-1}.

Il est possible de comparer graphiquement le comportement de la fraction d'échange Hartree-Fock en fonction de la distance interélectronique entre HISS-A et B, mais également par rapport aux fonctionnelles HSE et LC-ωPBE. (figure 4.2)

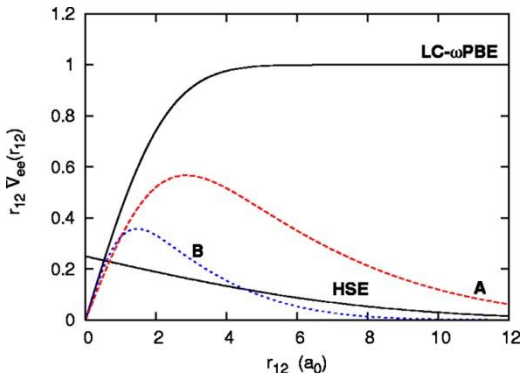


Figure 4.2 Fraction d'échange Hartree-Fock en fonction de la distance interélectronique pour les fonctionnelles HSE et LC-ωPBE, HISS-A (A) et HISS-B (B). Pris de la réf. 104.

La fonctionnelle optimisée HISS-B a été testée sur nombre de propriétés physico-chimiques de systèmes moléculaires et périodiques. Ainsi, ses performances de calculs

d'énergies atomiques, de chaleurs de formation, d'énergies d'activation, de « band gaps », de potentiels d'ionisation, de longueurs de liaisons et de fréquences vibrationnelles ont été comparées à celles de fonctionnelles à séparation de portée standard (HSE et LC-ωPBE), d'une fonctionnelle GGA (PBE) et d'une hybride globale (PBE0). Les résultats obtenus ont été globalement très satisfaisants.[111]

Cependant, en terme d'états excités et plus particulièrement de calculs d'énergies d'excitation par TD-DFT, seul un banc d'essai de petite ampleur, sur des molécules de très petite taille (CO, N_2, H_2CO et l'atome d'hydrogène) avait été effectué.[111] Puisque les fonctionnelles HISS ont été développées explicitement pour mieux modéliser des interactions électroniques pour des valeurs intermédiaires de r_{12}, il nous a donc semblé intéressant de tester leur capacité à prédire les énergies d'excitation de valence et de transfert de charge pour des systèmes moléculaires de taille moyenne à grande.

4.2.2 Systèmes étudiés

Les systèmes utilisés pour tester les capacités des fonctionnelles HISS à modéliser correctement des énergies d'excitation ont été : un ensemble de molécules organiques de petite à moyenne taille (le « set de Thiel »[112], contenant 103 énergies d'excitations), un ensemble de 67 transitions chez des chromophores de moyenne taille (de la famille des 9,10-anthraquinones (AQ), des (nitro)-diphénylamines (DPA), des 1,8-naphthalimides (NI) et des nitroso (NO), figure 4.3, première ligne [113]) et enfin quelques molécules de plus grande taille de type *push-pull*, utilisées dans le domaine des cellules solaires à colorants (D131, D102[114], D149, DPP1, DPP2[115], figure 4.3, deuxième et troisième lignes).

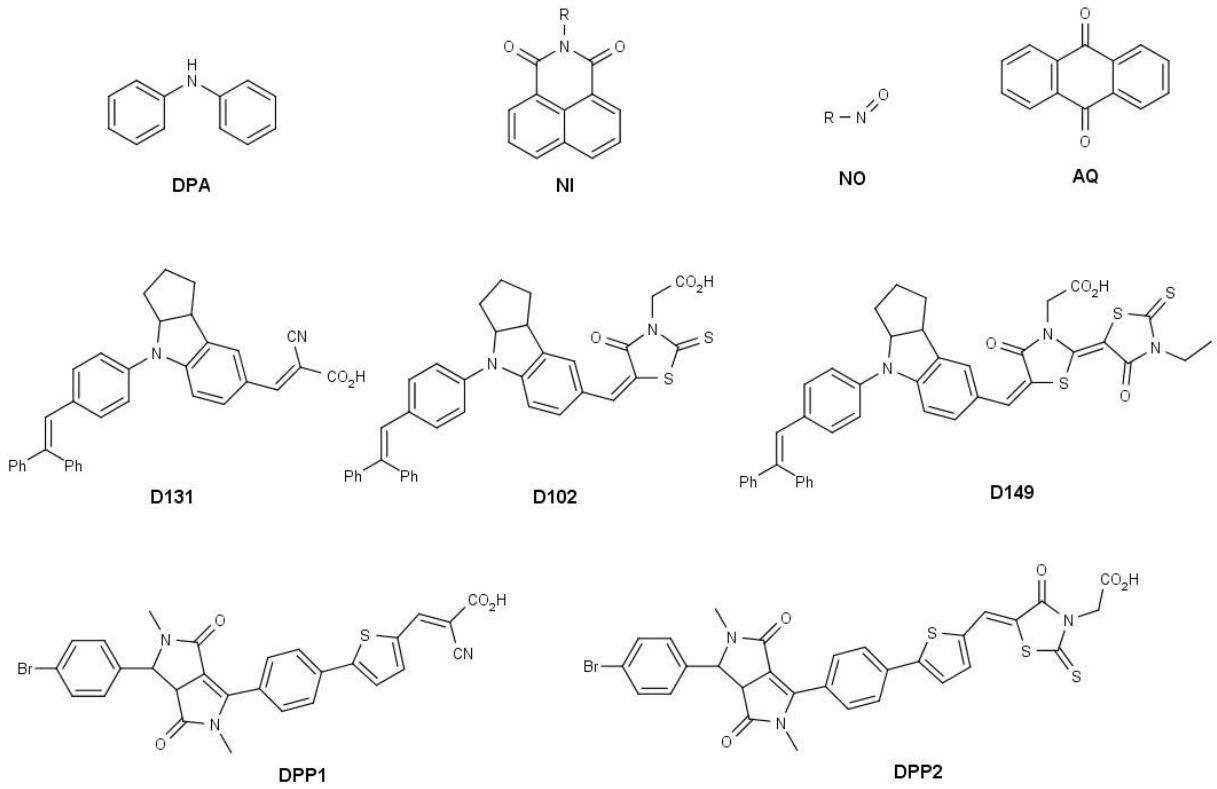


Figure 4.3 Représentation schématique et acronymes des molécules des familles AQ/DPA/NI/NO (première ligne) et des molécules de type push-pull *(deuxième et troisième lignes) étudiées ici*

Pour le premier ensemble de transitions (le « set de Thiel ») les valeurs de référence sont des valeurs théoriques, et les valeurs obtenues ici sont également comparées à un certain nombre de fonctionnelles hybrides, globales ou non (approche *theory vs. theory*).

[112] M. R. Silva-Junior, M. Schreiber, S. P. A. Sauer, W. Thiel, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 129, 104103
[113] D. Jacquemin, E. Perpète, I. Ciofini, C. Adamo, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 326 ; D. Jacquemin, V. Wathelet, E. A. Perpète, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, **2009**, 5, 2420
[114] T. Le Bahers, T. Pauporté, G. Scalmani, C. Adamo, I. Ciofini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 11276
[115] J. Warnan, L. Favereau, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, F. Odobel, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2011**, 226, 9

Pour les deux derniers ensembles, les modélisations d'excitations de type transfert de charge ont été également comparées à des données expérimentales (approche *theory vs. theory vs. experiment*).

4.2.3 Fonctionnelles étudiées

En plus des valeurs de référence calculées par des méthodes post-Hartree-Fock très précises, les performances des fonctionnelles HISS ont donc été comparées à celles d'autres fonctionnelles que nous allons maintenant présenter rapidement en les regroupant par famille.

Tout d'abord, trois fonctionnelles de type GGA ont été prises en compte : BLYP, qui combine la fonctionnelle d'échange de Becke B[87] avec la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP)[90] ; BP86 qui combine également la fonctionnelle d'échange B88 avec la fonctionnelle de corrélation de Perdew (P86)[116] ; et PBE qui est la fonctionnelle d'échange et corrélation de Perdew, Becke et Ernzerhof.[89]

Les valeurs données par HISS-A et HISS-B ont également été comparées à celles données par deux fonctionnelles hybrides globales parmi les plus performantes : B3LYP[90,91] et PBE0[97], qui ont déjà été présentées au chapitre 3. A été également incluse la première hybride globale BHHLYP[93] (ou BH&HLYP) qui contient 50% d'échange Hartree-Fock.

Enfin, afin d'estimer l'apport de la séparation de portée en trois zones distinctes par rapport à seulement deux zones, plusieurs fonctionnelles à séparation de portée standard ont été incluses en plus de LC-ωPBE : LC-PBE[89,108], identique à LC-ωPBE mais avec un paramètre de coupure $\omega = 0.33$ bohr^{-1} ; LC-BLYP[87,90,108], identique à LC-PBE mais dont l'échange à courte portée est celui de Becke (B88), et dont la corrélation est celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ; et CAM-B3LYP[117] qui comporte 19% d'échange Hartree-Fock à courte portée, 65% à longue portée avec également $\omega = 0.33$ bohr^{-1}.[118]

Nous n'avons pas considéré HSE, car cette fonctionnelle, par essence, ne donne pas de très bons résultats pour les types de calculs qui ont été effectués ici : nous avons estimé qu'il était plus intéressant de comparer les fonctionnelles HISS à des fonctionnelles d'utilisation plus générale, ou bien développées spécifiquement pour résoudre ce genre de problèmes.

---

[116] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822

[117] T. Yanai, D. Tew, N. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 393, 51

[118] Les fonctions d'erreur utilisées dans la fonctionnelle CAM-B3LYP sont légèrement différentes de celles explicitées plus haut.

4.2.4 Détails computationnels

Tous les calculs ont été effectués avec la version en développement du logiciel Gaussian.[119]

Pour le « Thiel set », les calculs TD-DFT ont été effectués avec la base TZVP à partir de la structure optimisée en MP2/6-31G(d) dans le but de rester cohérent avec le travail effectué par Thiel *et al.*.[112] Pour plus de détails quant aux valeurs de référence, on se reportera à la publication originelle et à ses références internes.

Pour l'ensemble de molécules AQ/DPA/NI/NO, les géométries ont été obtenues au niveau PBE0/6-311G(d,p)[113] et les calculs TD-DFT effectués avec la base 6-311+G(2d,p).

Pour les molécules D102, D131, D149, DPP1, DPP2, les calculs TD-DFT ont été effectués à partir de géométries optimisées en utilisant PBE0/6-31+G(d) et PBE0/6-311G(d,p) [114,115] avec la base 6-31++G(d,p) pour les molécules D102, D131 et D149 et la base 6-311+G(2d,p) pour les molécules DPP1 et DPP2.

Pour ces deux derniers ensembles de molécules, les effets de solvant ont été pris en compte par le modèle du continuum polarisable (polarizable continuum model, PCM)[120] en utilisant le modèle PCM « conductor-like » (CPCM) tel qu'il est implémenté dans le logiciel Gaussian.[121]

4.3 Résultats et discussion

Pour plus de clarté, les performances des fonctionnelles HISS sur les différents ensembles de molécules seront tout d'abord étudiées séparément, et comparées aux valeurs de référence présentes dans la littérature.

4.3.1 « Set de Thiel »

Le « set de Thiel » est composé de molécules (bio-)organiques de petite ou moyenne taille. Les excitations comprises dans cet ensemble sont des excitations de type singulet-singulet et singulet-triplet, à caractère $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ou $\sigma \rightarrow \pi^*$. On peut répartir

[119] Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
[120] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 55, 117
[121] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 1995

toutes les molécules de l'ensemble en quatre sous-groupes constituant chacun une famille de molécules : les polyènes (éthylène, butadiène, hexatriène, octatétraène, cyclopropène, cyclopentadiène, norbornadiène, benzène, naphtalène), les hétérocycles aromatiques (furane, pyrrole, imidazole, pyridine, tétrazine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, triazine, les quatre dernières molécules n'étant présentes que pour les excitations singulet-singulet), les composés carbonylés (formaldéhyde, acétone, benzoquinone, formamide, acétamide, propanamide) et les bases azotées (cytosine, thymine, uracile, adénine).

Les valeurs des énergies d'excitation obtenues ont été comparées avec les valeurs de référence, et l'on a ainsi calculé pour chaque sous-groupe et chaque fonctionnelle les erreurs moyennes (mean signed error, MSE) et les erreurs absolues moyennes (mean absolute error, MAE). Les résultats sont reportés dans le tableau 4.4 et la figure 4.5.

		BLYP[a]	BP86[b]	PBE[a]	PBE0[a]	B3LYP[b]	BHHLYP[b]	LC-PBE[a]	LC-BLYP[a]	LC-ωPBE[a]	CAM-B3LYP[a]	HISS-A	HISS-B
Total	MSE	0.47	0.44	0.45	-0.05	0.08	-0.41	-0.26	-0.23	-0.41	-0.22	-0.37	-0.26
	MAE	0.54	0.53	0.53	0.24	0.26	0.49	0.34	0.31	0.46	0.31	0.42	0.34
Polyenes	MSE	0.46	0.42	0.42	-0.01	0.13	-0.30	-0.39	-0.33	-0.51	-0.21	-0.39	-0.15
	MAE	0.47	0.43	0.43	0.36	0.36	0.50	0.52	0.50	0.61	0.45	0.52	0.38
Heteroaromatic	MSE	0.33	0.30	0.31	-0.13	-0.02	-0.47	-0.22	-0.19	-0.37	-0.25	-0.37	-0.35
Rings	MAE	0.44	0.43	0.44	0.22	0.20	0.49	0.26	0.24	0.38	0.28	0.38	0.38
Carbonyl compounds	MSE	0.41	0.37	0.39	-0.02	0.12	-0.28	-0.14	-0.13	-0.30	-0.13	-0.22	-0.13
	MAE	0.54	0.54	0.56	0.26	0.29	0.36	0.31	0.26	0.37	0.23	0.28	0.21
Nucleobases	MSE	0.84	0.82	0.84	0.05	0.21	-0.57	-0.29	-0.26	-0.45	-0.25	-0.48	-0.35
	MAE	0.84	0.82	0.84	0.09	0.21	0.57	0.29	0.26	0.52	0.25	0.48	0.35

Tableau 4.4 MAE et MSE ((valeur de référence) – (valeur calculée), en eV) pour les excitations verticales singulet-singulet des molécules du « set de Thiel » calculées avec différentes fonctionnelles. (a)Voir référence 113 pour plus de détails. (b)Voir référence 112 pour plus de détails.

Si l'on considère seulement les états de type singulet, HISS-A et –B, comme toutes les autres fonctionnelles, ont tendance à surestimer les énergies d'excitation (tableau 4.4). Les performances des fonctionnelles HISS-A et –B (MAE de 0.42 eV et 0.34 eV respectivement) sont cependant bien meilleures que celles des fonctionnelles GGA telle PBE (MAE de 0.53 eV) et sont comparables avec celles des hybrides à séparation de portée standard comme CAM-B3LYP et LC-BLYP (MAE de 0.31 eV chacune). On peut noter que HISS-B donne de meilleurs résultats que HISS-A, et ce pour tous les sous-groupes de molécules. Ce résultat était attendu, étant donné que, contrairement à HISS-A, HISS-B a été optimisée. Pour discuter des résultats par sous-groupe, nous nous concentrerons donc sur HISS-B uniquemement.

HISS-B fournit d'excellents résultats pour les molécules de type polyènes et les composés carbonylés (figure 4.5), donnant même les meilleurs résultats parmi toutes les fonctionnelles testées dans ce dernier sous-groupe (MAE de 0.21 eV). En revanche, les bases azotées et les hétérocycles aromatiques lui posent plus de problèmes, les résultats étant alors largement moins bons (MAE autour de 0.35 eV, contre 0.2 eV environ pour B3LYP, et jusqu'à 0.09 eV pour PBE0 pour les bases azotées) que ceux donnés par les hybrides globales et la plupart des hybrides à séparation de portée standard (écart d'environ 0.10 eV en faveur de ces dernières). Il semble donc que les fonctionnelles HISS sont plus aptes à décrire des systèmes où la conjugaison n'est pas trop importante plutôt que des systèmes très délocalisés ou aromatiques.

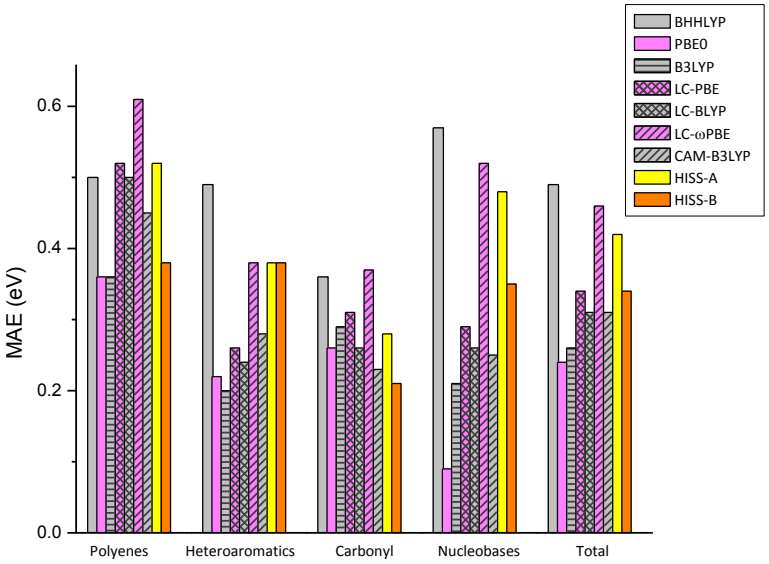


Figure 4.5 MAE (en eV) pour les énergies d'excitation TD-DFT des molécules du « Thiel set » (total) et de ses sous-groupes (polyenes, heteroaromatics, carbonyl, nucleobases) calculées avec différentes fonctionnelles

Il a également été montré que les erreurs liées aux excitations de type $n \rightarrow \pi^*$ (MAE de 0.30 eV pour HISS-B et 0.34 eV pour HISS-A) sont systématiquement plus faibles que celles liées aux excitations $\pi \rightarrow \pi^*$ (MAE de 0.37 eV pour HISS-B et 0.46 eV pour HISS-A). Les fonctionnelles HISS semblent donc sensibles au caractère de l'excitation modélisée.

Dans le cas de la prédiction des énergies de transition verticale singulet-triplet (calculs effectués sur les trois premiers sous-groupes, tableau 4.6) les résultats donnés par HISS-A et –B sont comparables, et assez médiocres : en effet, les MAE obtenues sont élevées (0.55 eV pour HISS-A et 0.59 eV pour HISS-B), plus élevées même que celles données par des fonctionnelles GGA comme BLYP (MAE de 0.49 eV) et *a fortiori* plus que celles données par les hybrides globales (MAE de 0.44 eV pour B3LYP par exemple). Il n'y a en outre ici pas d'amélioration globale obtenue par rapport aux hybrides à séparation de portée standard, ces dernières étant toutes meilleures à l'exception de LC-ωPBE. Il est intéressant de noter que les erreurs des fonctionnelles HISS sont particulièrement élevées dans le cas du sous-groupe des polyènes (entre 0.65 et 0.7 eV), alors que pour les deux autres sous-groupes leurs performances sont comparables à celles des hybrides globales. Cependant, contrairement au cas des transitions singulet-singulet, il a été montré qu'il n'existe pas de lien direct entre la quantité d'échange Hartree-Fock introduit dans une fonctionnelle et les valeurs des énergies calculées par cette fonctionnelle.[122] Ce résultat viendrait de l'instabilité de la fonction d'onde[123], et il a été montré que de bien meilleurs résultats concernant les transitions singulet-triplet peuvent être obtenus en utilisant l'approximation de Tamm-Dancoff[124], ce qui n'a pas été effectué ici.

[122] R. Peverati, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 11363
[123] M. J. G. Peach, D. J. Tozer, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 9783 ; J. S. Sears, T. Koerzdoerfer, C. R. Zhang, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 135, 151103
[124] M. J. G. Peach, M. J. Williamson, D. J. Tozer, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, 7, 3578

		BLYP	BP86	PBE	PBE0	B3LYP	BHHLYP	LC-PBE	LC-BLYP	LC-ωPBE	CAM-B3LYP	HISS-A	HISS-B
Total	MSE	0.48	0.49	0.50	0.49	0.44	0.54	0.37	0.34	0.50	0.41	0.52	0.59
	MAE	0.49	0.49	0.50	0.49	0.44	0.58	0.40	0.36	0.55	0.42	0.55	0.59
Polyenes	MSE	0.43	0.45	0.45	0.51	0.43	0.63	0.36	0.32	0.58	0.43	0.61	0.70
	MAE	0.43	0.45	0.45	0.51	0.43	0.64	0.42	0.37	0.67	0.44	0.66	0.70
Heteroaromatic rings	MSE	0.48	0.47	0.49	0.40	0.37	0.37	0.30	0.28	0.36	0.32	0.38	0.43
	MAE	0.49	0.48	0.50	0.40	0.37	0.46	0.30	0.29	0.39	0.33	0.40	0.45
Carbonyl compounds	MSE	0.59	0.59	0.61	0.61	0.55	0.63	0.50	0.46	0.56	0.51	0.56	0.61
	MAE	0.59	0.59	0.61	0.61	0.55	0.63	0.50	0.46	0.56	0.51	0.56	0.61

Tableau 4.6 MAE et MSE ((valeur de référence) – (valeur calculée), en eV) pour les excitations verticales singulet-triplet des molécules du « set de Thiel » calculées avec différentes fonctionnelles. Voir référence 113 pour plus de détails.

4.3.2. Ensemble de molécules AQ/DPA/NI/NO

Afin d'évaluer les performances de HISS-A et –B dans le cas où les molécules sont de véritables chromophores, de taille plus importante que les molécules du « set de Thiel », les transitions verticales des colorants des familles DPA, AQ, NI et NO ont été calculées. Pour les trois premières familles, les transitions sont toutes à caractère $\pi \rightarrow \pi^*$, et dans le cas de la famille NO, toutes sont à caractère $n \rightarrow \pi^*$. Tout comme les autres fonctionnelles à séparation de portée, les fonctionnelles HISS-A et –B tendent à fortement surestimer les énergies d'excitation (tableau 4.7).

		BLYP	BP86	PBE	PBE0	B3LYP	BHHLYP	LC-PBE	LC-BLYP	LC-ωPBE	CAM-B3LYP	HISS-A	HISS-B
Total	MSE	0.38	0.36	0.37	-0.01	0.07	-0.33	-0.32	-0.32	-0.45	-0.23	-0.39	-0.16
	MAE	0.40	0.39	0.39	0.09	0.12	0.36	0.38	0.36	0.49	0.25	0.43	0.18
DPA[a]	MSE	0.65	0.60	0.60	0.02	0.18	-0.44	-0.45	-0.45	-0.60	-0.24	-0.51	-0.08
	MAE	0.65	0.60	0.60	0.06	0.18	0.44	0.45	0.46	0.60	0.24	0.51	0.09
NI[a]	MSE	0.34	0.32	0.32	-0.10	0.00	-0.41	-0.40	-0.38	-0.52	-0.27	-0.46	-0.21
	MAE	0.34	0.32	0.32	0.11	0.08	0.41	0.40	0.38	0.52	0.27	0.46	0.21
NO[b]	MSE	0.06	0.07	0.08	0.03	0.02	-0.04	0.09	0.06	0.05	0.01	0.05	0.01
	MAE	0.14	0.15	0.15	0.08	0.06	0.06	0.11	0.08	0.08	0.05	0.08	0.06
AQ [a]	MSE	0.46	0.46	0.46	-0.04	0.07	-0.45	-0.50	-0.48	-0.68	-0.36	-0.60	-0.28
	MAE	0.47	0.46	0.47	0.10	0.13	0.49	0.50	0.48	0.68	0.36	0.60	0.28

Tableau 4.7 MAE et MSE ((valeur de référence) – (valeur calculée), en eV) pour les excitations verticales singulet-singulet des molécules de l'ensemble AQ/DPA/NI/NO calculées avec différentes fonctionnelles. Toutes les valeurs (sauf celles des fonctionnelles HISS) viennent de la référence 113. (a) excitations à caractère $\pi \rightarrow \pi^*$ exclusivement. (b) excitations à caractère $n \rightarrow \pi^*$ exclusivement.

Les performances de HISS-A sur cet ensemble de transitions sont assez médiocres, , la MAE associée étant du même ordre de grandeur que celle obtenue avec la plupart des fonctionnelles à séparation de portée standard (autour de 0.4 eV), mais moins bonne que celle des GGA et largement moins bonne que celle obtenue par CAM-B3LYP (MAE de 0.25 eV).

En revanche, les performances de HISS-B sont bien meilleures que celles de HISS-A (MAE de 0.18 eV contre 0.43 eV), HISS-B n'étant surpassée que par les hybrides globales, les MAE respectives étant du même ordre de grandeur (0.12 eV pour B3LYP et 0.09 eV pour PBE0). La plus grande différence entre HISS-A et –B se trouve dans la famille des DPA (figure 4.8) : en effet, dans cette famille, HISS-A (MAE de 0.51 eV) donne des résultats intermédiaires entre BHHLYP (0.44 eV) et les fonctionnelles GGA (autour de 0.60 eV), alors que HISS-B (MAE de 0.09 eV) donne de meilleurs résultats que B3LYP (0.18 eV).

Les familles posant le plus de problèmes à HISS-A et HISS-B sont AQ et NI, même si les erreurs obtenues pour HISS-B y sont environ moitié de celles obtenues par HISS-A (0.28 eV et 0.21 eV respectivement pour HISS-B contre 0.60 et 0.46 eV pour HISS-A). En revanche, comme pour toutes les autres fonctionnelles, les transitions de la famille NO sont très bien décrites (MAE de 0.06 eV pour HISS-B) : encore une fois, les transitions de type $n \rightarrow \pi^*$ sont plus facilement modélisées, ce qui est apparemment une généralité en TD-DFT[125], la moins bonne performance pour cette famille étant donnée par les fonctionnelles GGA (MAE autour de 0.15 eV).

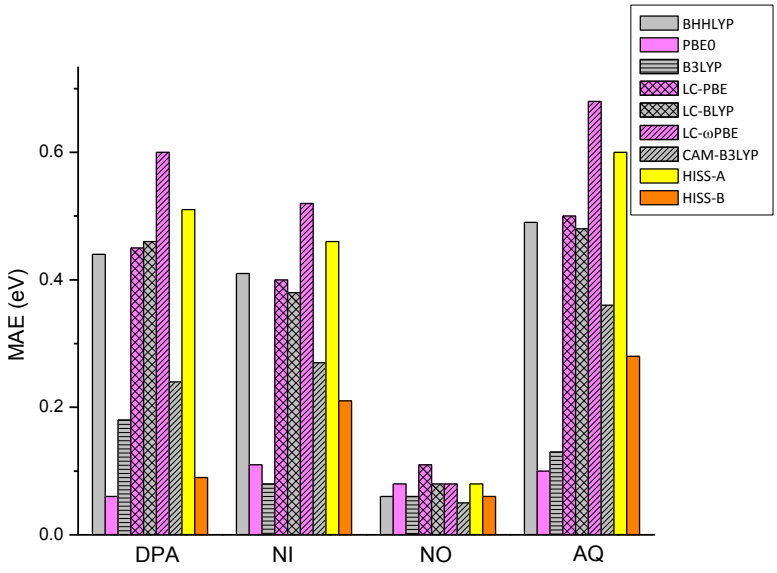


Figure 4.8 MAE (en eV) pour les énergies d'excitation TD-DFT des molécules de l'ensemble AQ/DPA/NI/NO calculées avec différentes fonctionnelles

[125] D. Jacquemin, E. A. Perpète, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, C. Adamo, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127, 094102

En général, les performances de HISS-B pour les transitions de ce type de chromophores sont très satisfaisantes : HISS-B est largement meilleure que les fonctionnelles à séparation de portée standard, et est au même niveau que les hybrides globales.

4.3.3 Colorants de type *push-pull*

Enfin, les transitions présentes chez des molécules d'échelle plus grande, de type *push-pull*, ont été modélisées. Ces transitions ont la particularité d'être de type « transfert de charge intramoléculaire » (intramolecular charge-transfer, ICT), correspondant à un transfert d'électron entre un groupe donneur et un groupe accepteur séparés par un pont. D'un point de vue expérimental, les spectres UV-visibles des espèces considérées se caractérisent par la présence de deux bandes larges d'absorption dans deux régions distinctes de rayonnement.

La première famille de trois colorants est fondée sur un motif de type indoline. En allant de D131 à D149, la molécule se complexifie et les deux bandes présentent alors un décalage vers le rouge en absorption (tableau 4.9). Ce décalage (d'environ 0.6 eV pour les deux bandes) est bien reproduit à la fois par la fonctionnelle hybride globale PBE0 et par HISS-B. Cependant, ces fonctionnelles sous-estiment toutes deux les énergies d'excitation (pour HISS-B, de 0.17 eV en moyenne pour la première transition et de 0.40 eV pour la deuxième). En effet, les résultats de ces deux fonctionnelles sont très proches, HISS-B étant légèrement plus proche des résultats expérimentaux que PBE0. HISS-A reproduit également le décalage de manière qualitative, tout en surestimant les énergies. La transition la plus importante (HO-BV), d'énergie la plus faible, est cependant globalement assez mal reproduite par HISS-A d'un point de vue quantitatif dans deux des trois molécules par rapport à HISS-B et PBE0.

	HISS-A		HISS-B		PBE0[a]		Exp[a]
	E	f	E	f	E	f	E
D131	3.01	1.58	2.58	1.22	2.52	1.28	2.94
	4.05	0.42	3.39	0.42	3.37	0.34	3.87
D102	2.78	1.85	2.43	1.51	2.37	1.60	2.52
	3.92	0.27	3.09	0.33	3.12	0.19	3.71
D149	2.62	2.30	2.29	1.97	2.21	2.06	2.35
	3.64	0.05	2.91	0.28	2.9	0.12	3.21

Tableau 4.9 Energies d'excitation E (en eV) et forces d'oscillateur correspondantes (u.a.) calculées pour trois colorants de type push-pull. (a) Pris dans la référence 114. Calculé au niveau 6-31+G(d).

La deuxième famille de colorants comporte deux molécules, dont les transitions de basse énergie sont également de type ICT, avec un important recouvrement entre HO et BV. Leur spectre UV-visible, composé également de deux principales bandes d'absorption, est bien reproduit par la fonctionnelle à séparation de portée standard CAM-B3LYP (tableau 4.10). Dans ce cas, contrairement aux indolines, c'est HISS-A qui donne les meilleurs résultats, probablement parce que l'échange Hartree-Fock y est présent sur une gamme plus large de r_{12}. En effet, les résultats donnés par HISS-A sont comparables à ceux de CAM-B3LYP (même si légèrement moins bons) et montrent également une surestimation des énergies de transition. En revanche, cette fois-ci, HISS-B sous-estime de manière grossière les énergies des transitions.

	HISS-A		HISS-B		CAM-B3LYP[a]		Exp[a]
	E	f	E	f	E	f	E
DPP1	2.61	1.15	2.18	0.98	2.52	1.15	2.51
	3.34	0.84	2.76/3.15	0.31/0.79	3.23	0.82	3.08
DPP2	2.61	1.42	2.17	1.24	2.51	1.48	2.46
	3.16	0.89	2.64	0.44	3.02	0.79	2.98

Tableau 4.10 Energies d'excitation E (en eV) et forces d'oscillateur correspondantes (u.a.) calculées pour deux colorants de type push-pull. (a) Pris de la référence 115.

De manière générale, HISS-A et –B semblent adaptées pour décrire des processus de type transfert de charge comprenant un recouvrement spatial non négligeable. Cela semble logique, étant donné la présence dans ces fonctionnelles d'une grande quantité d'échange Hartree-Fock pour des distances interélectroniques intermédiaires. Cependant, le fait qu'elles sur- ou sous-estiment les énergies d'excitation en fonction des systèmes ne semble pas prévisible ou rationalisable à partir de cet échantillon réduit de molécules.

4.3.4 Résultats globaux et conclusion

Nous avons donc testé les capacités des fonctionnelles HISS-A et HISS-B à modéliser des excitations électroniques de type valence ou transfert de charge pour des systèmes moléculaires de taille variable.

En général, il apparaît que la fonctionnelle HISS-B donne de meilleurs résultats que HISS-A, ce qui semble cohérent étant donné que HISS-B a été explicitement optimisée

afin de mieux reproduire les propriétés des solides tout en fournissant de bons résultats pour les systèmes moléculaires.

En effet, les résultats fournis par HISS-B pour les excitations de type singulet-singulet du « set de Thiel » sont comparables à ceux donnés par les fonctionnelles à séparation de portée standard où le comportement asymptotique du potentiel d'échange est correctement décrit. De même, les transitions présentes chez des chromophores organiques sont bien décrites, HISS-B donnant des résultats comparables à ceux des meilleures hybrides globales. Il est intéressant de remarquer que la taille des molécules semble être un facteur influant sur la qualité des résultats de façon moindre que la distance interélectronique impliquée dans la transition. En revanche, les excitations de type singulet-triplet restent problématiques pour HISS-A et –B, tout comme pour les autres fonctionnelles, lorsque l'approximation de Tamm-Dancoff n'est pas prise en compte.

Enfin, HISS-A et –B semblent pouvoir être utilisées pour la description qualitative de processus de transferts de charge intramoléculaires comportant un recouvrement non-négligeable.

Le fait que HISS-B, en particulier, soit capable de décrire de manière satisfaisante les systèmes moléculaires comme les systèmes périodiques laisse à penser qu'elle pourrait être une fonctionnelle de choix pour l'étude et la modélisation de systèmes hybrides, comme par exemple les cellules solaires à colorants, qui sont composées à la fois de molécules et d'un semi-conducteur.

Chapitre 5 : Utilisation de la TD-DFT pour l'étude d'un composé moléculaire à émission duale

Nous allons maintenant présenter les résultats d'une étude mixte théorie-expérience, où l'utilisation de la TD-DFT pour l'étude des états excités d'une molécule organique a permis de rationaliser les faits expérimentaux observés. Les expériences ont été effectuées par le groupe de Gilles Lemercier (Université de Reims Champagne-Ardenne) et par Clémence Allain (Ecole Normale Supérieure de Cachan), la partie théorique ayant été effectuée au laboratoire.

5.1 Introduction

5.1.1 Intramolecular charge transfer (ICT) et émission duale

Le transfert de charge intramoléculaire, déjà mentionné au chapitre précédent, est un phénomène fréquemment observé et étudié dans la littérature, en particulier pour des systèmes de type donneur-accepteur liés par un pont (« linker »).[126] La première émission duale liée à un ICT a été décrite par Lippert en 1959 pour un motif de type diméthylaminobenzonitrile.[127] À partir de là, de nombreux autres systèmes similaires ont pu être synthétisés. La plupart sont issus des mêmes squelettes moléculaires, comme par exemple des dérivés du pyrrole[128], de l'acide benzoïque[129], du butadiène[130] ou du stilbène[131], auxquels sont rajoutés des groupes électro-donneurs ou électro-accepteurs.[132] Cependant, dans la plupart des cas, l'émission duale n'est pas inhérente à la molécule, mais trouve son origine dans la présence de deux espèces en équilibre en solution, comme par exemple un acide Brønsted et sa base conjuguée.[133]

Ici, une émission duale venant de deux états excités émissifs distincts est étudiée par une approche mêlant théorie et expérience, dans le cas de la 5-(4-diméthylaminophényléthynyl)-1,10-phénanthroline, notée Phen-PENMe$_2$ (schéma 5.1).

---

126 Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3899

127 E. Lippert, W. Lüder, H. Boss, *Proc. of the 4th International Meeting on Molecular Spectroscopy, Bologna, Italy*, 1959, *Advances in Molecular Spectroscopy*, éd. A Mangini, Pergamon Press, Oxford, **1962**, 443

128 S. Murali, W. Rettig, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 28 ; T. Yoshihara, V. A. Galievsky, S. I. Druzhinin, S. Saha, K. A. Zachariasse, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2003**, 2, 342

129 L.-H. Ma, Z.-B. Chen, Y.-B. Jiang, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 372, 104

130 S. E.-D. H. Etaiw, T. A. Fayed, N. Z. Saleh, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2006**, 177, 238

131 F. Da Silveira Santos, R. R. Descalzo, F. F. B. Gonçalves, E. V. Benvenutti, F. S. Rodembusch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 10994 ; C. Huang, X. Peng, D. Yi, J. Qu, H. Niu, *Sensors and Actuators B*, **2013**, 182, 521

132 S. Jana, S. Dalapati, S. Ghosh, N. Guchhait, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2013**, 261, 31

133 D. Dziuba, I. A. Karpenko,N. P. F. Barthes, B. Y. Michel, A. S. Klymchenko, R. Benhida, A. P. Demchenko Y. Mély, A. Burger, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 1998-2009 ; P. K. Sengupta, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, 68, 382-5

Cette molécule fait partie de la famille des Phen-PEZ.[134] Nous avons donc effectué une étude de cette molécule (état fondamental et états excités) par DFT et TD-DFT. Nous avons ainsi pu avoir accès aux structures de ces différents états, ainsi qu'aux énergies des différentes excitations (et aux forces d'oscillateur associées) afin de modéliser des spectres d'absorption UV. En effectuant l'optimisation d'états excités par TD-DFT, nous avons également pu modéliser des spectres d'émission UV-visible.

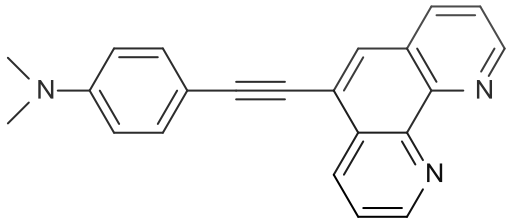


Schéma 5.1 Structure de la Phen-PENMe$_2$

Pour rappel, le phénomène de fluorescence et le principe de Franck-Condon sont schématisés sur le schéma 5.2. On voit que la longueur d'onde correspondant à l'émission est différente de celle correspondant à l'excitation dans le cas général où les puits de potentiel à l'état fondamental et excité ne sont pas alignés sur les mêmes coordonnées vibrationnelles. On observe également que d'après ce modèle, plus l'état excité sera stabilisé, plus l'émission se fera à énergie faible (et donc à longueur d'onde élevée).

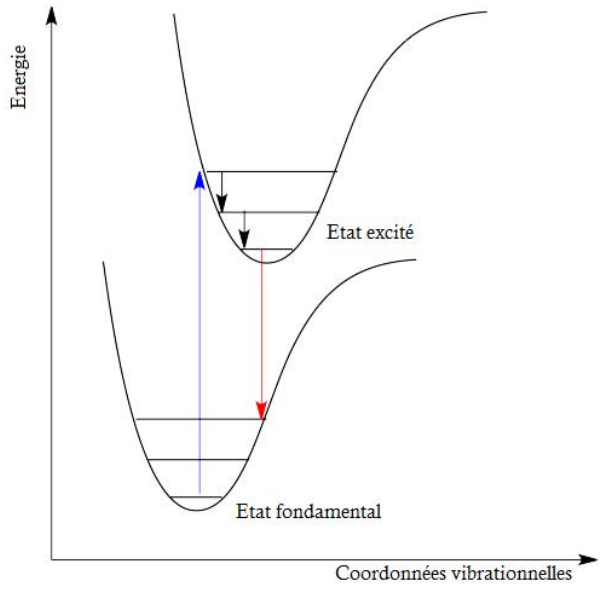


Schéma 5.2 Schéma représentant le principe de Franck-Condon. La flèche bleue correspond à une transition d'excitation de l'état fondamental vers l'état excité, les flèches noires à des relaxations vibrationnelles non radiatives, et la flèche rouge à une émission de fluorescence.

[134] J. Guérin, C. Aronica, G. Bœuf, J. Chauvin, J. Moreau, G. Lemercier, *J. Lumin.*, **2011**, 131, 2668

Après une brève description des techniques computationnelles utilisées, nous nous pencherons ensuite sur l'étude de l'absorption UV de la molécule, puis nous détaillerons comment l'étude théorique des phénomènes photophysiques mis en jeu, et en particulier l'émission UV-visible, a permis de rationaliser les résultats expérimentaux obtenus. Enfin, après avoir présenté un schéma récapitulatif proposant une explication des phénomènes ayant lieu à l'état excité, nous conclurons sur l'intérêt d'une molécule telle que Phen-PENMe$_2$.

5.1.2 Techniques de calcul utilisées

Les calculs DFT et TD-DFT ont tous été effectués grâce au logiciel Gaussian dans sa version développement[119], avec la fonctionnelle hybride globale non paramétrée PBE0[97], qui a déjà été mentionnée précédemment dans ce manuscrit. Nous avons utilisé la base 6-311+G(d,p).

Les solvants modélisés étant pour la plupart peu coordinants, et la molécule n'ayant pas de site de coordination acide au sens de Lewis, la solvatation de Phen-PENMe$_2$ a été prise en compte par le modèle du continuum polarisable (PCM)[120] dans sa version *conductor-like* (C-PCM) tel qu'implémenté dans le logiciel Gaussian.[121]

5.1.3 Données expérimentales disponibles

Les données expérimentales ayant été obtenues par nos collaborateurs, et auxquelles les résultats théoriques ont pu être confrontés sont les suivantes : spectres d'absorption UV dans divers solvants aprotiques, spectres d'émission UV-visible dans ces mêmes solvants après irradiation à 380 et 340 nm , spectres d'excitation de fluorescence.

5.2 Etude préliminaire : l'absorption UV de Phen-PENMe$_2$

La géométrie de la molécule Phen-PENMe$_2$ a été optimisée à l'état fondamental : on obtient alors une conformation plane pour la molécule, les deux cycles aromatiques (groupes phényle et phénanthroline) étant dans le même plan, comme représenté sur le schéma 5.1. Le principal degré de liberté de la molécule est l'angle dièdre de torsion φ entre ces deux groupements, et sa valeur calculée est alors très proche de 0°.

L'étude des longueurs de liaisons au niveau de la triple liaison C≡C montre que la délocalisation électronique du groupe amino vers la phénanthroline est peu importante à l'état fondamental. En effet, la longueur calculée des deux liaisons C-C simples reliant la triple liaison aux groupes aromatiques vaut environ 1.415 Å (contre 1.43 Å pour une liaison simple C_{sp2}-C_{sp} typique) et la triple liaison a pour longueur 1.214 Å (contre 1.20 Å pour un alcyne typique).[135]

[135] M. A. Fox, J. K. Whitesell,*Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, Bioorganische Anwendungen*, Springer, **1995**

Tout d'abord, les spectres d'absorption UV du composé Phen-PENMe$_2$ ont été mesurés dans différents solvants aprotiques, sur une large gamme de polarité : le solvant le moins polaire utilisé est le cyclohexane (Cy), et le plus polaire est le diméthylsulfoxyde (DMSO). Les permittivités relatives des solvants utilisés, traduisant leur plus ou moins grande polarité, sont récapitulées dans le tableau 5.2.

Solvant	ε_R (à 298K)
cyclohexane (Cy)	2.02
éther diéthylique (Et_2O)	4.24
acétate d'éthyle (EtOAc)	5.99
tétrahydrofurane (THF)	7.43
dichlorométhane (DCM)	8.93
acétonitrile (CH_3CN)	35.69
diméthylsulfoxyde (DMSO)	46.83

Tableau 5.2 Permittivité relative de quelques solvants usuels[136]

Les différents spectres enregistrés sont présentés dans la figure 5.3.

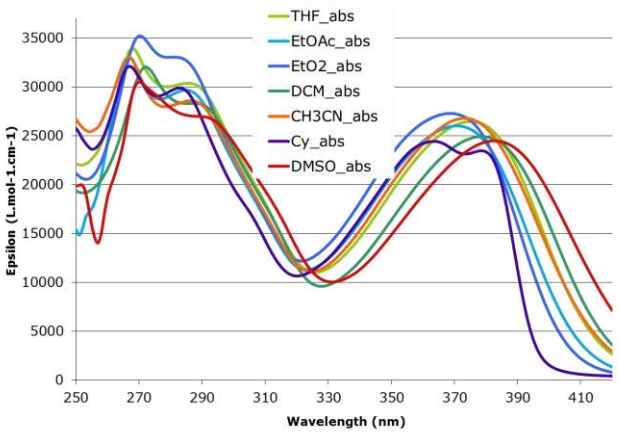


Figure 5.3 Spectres d'absorption UV expérimentaux de Phen-PENMe$_2$ dissout dans différents solvants

On observe que le spectre UV du composé Phen-PENMe$_2$ comporte deux bandes principales d'absorption, une centrée vers 370 nm, et l'autre plus haute en énergie, centrée vers 270 nm avec un épaulement à 290 nm. On peut aisément remarquer que le spectre UV du composé est quasiment inchangé en fonction du solvant, que ce soit au niveau des longueurs d'onde d'absorption ou de son intensité. On observe seulement un très léger solvatochromisme d'une dizaine de nanomètres pour la bande la plus basse en énergie, et d'environ 5 nm pour celle de plus haute énergie, le déplacement ayant lieu dans le sens bathochrome quand la polarité du solvant augmente.

[136] Pris du manuel en ligne du logiciel Gaussian : http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_scrf.htm

Nous avons modélisé le spectre d'absorption UV du composé dans trois solvants parmi les sept fournis par l'expérience. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5.4.

	Solvant : DMSO			
	λ (nm)	f (u.a.)	orbitales	caractère
ES1	419	0.93	HO/BV	ICT
ES2	388	0.05	HO/BV+1	ICT
ES3	310	0.56	HO/BV+2	ICT
ES4	297	0.05	HO-1/BV	$\pi \rightarrow \pi^*$

	Solvant : acétonitrile			
	λ (nm)	f (u.a.)	orbitales	caractère
ES1	418	0.89	HO/BV	ICT
ES2	389	0.06	HO/BV+1	ICT
ES3	310	0.56	HO/BV+2	ICT
ES4	297	0.05	HO-1/BV	$\pi \rightarrow \pi^*$

	Solvant : dichlorométhane			
	λ (nm)	f (u.a.)	orbitales	caractère
ES1	416	0.95	HO/BV	ICT
ES2	385	0.05	HO/BV+1	ICT
ES3	309	0.55	HO/BV+2	ICT
ES4	297	0.05	HO-1/BV	$\pi \rightarrow \pi^*$

Tableau 5.4 Premières excitations (longueur d'onde, force d'oscillateur, orbitales principales correspondantes et caractère) modélisées par TD-DFT de Phen-PENMe$_2$ dans différents solvants. ES = « excited state », état excité.

Les résultats sont extrêmement similaires pour les trois solvants modélisés, ce qui est cohérent au vu des spectres expérimentaux. On obtient bien deux excitations principales, de caractère ICT, responsables des deux bandes observées expérimentalement. Une se situe entre 415 et 420 nm et a pour force d'oscillateur environ 0.9 u.a. (figure 5.5, la partie aniline joue le rôle du groupe donneur et la partie phénanthroline le rôle du groupe accepteur), et l'autre se situe autour de 310 nm avec une force d'oscillateur de 0.55 u.a.. Ces deux états excités correspondent respectivement à une transition de type HO/BV et de type HO/BV+2.

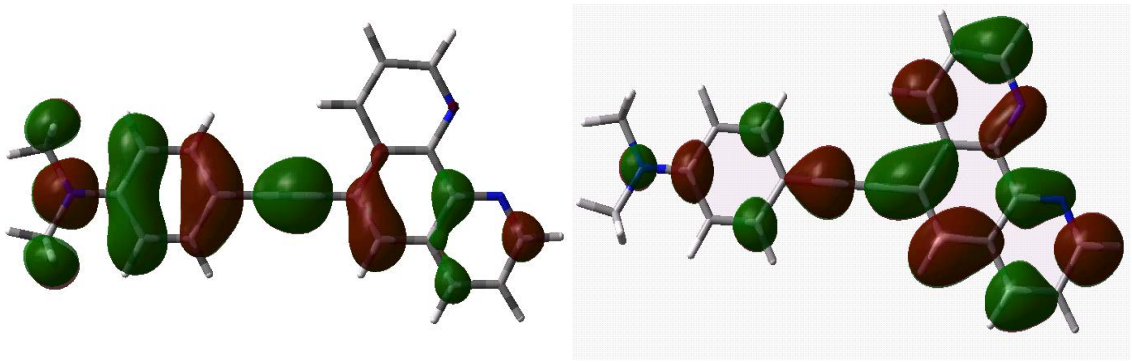


Figure 5.5 Représentation de l'orbitale HO (à gauche) et BV (à droite) de Phen-PENMe$_2$ dans le DMSO

Le très léger solvatochromisme est reproduit par la fonctionnelle utilisée, même si de manière moins franche qu'observé expérimentalement. On peut également remarquer que les valeurs trouvées pour les longueurs d'onde des transitions sont plus élevées que les valeurs obtenues expérimentalement. Cela n'a rien de surprenant car la fonctionnelle PBE0 tend à toujours sous-estimer les énergies d'excitation de caractère ICT.[108]

5.3 Etude de l'émission UV-visible du composé Phen-PENMe$_2$

Les spectres d'émission UV-visible du composé Phen-PENMe$_2$ ont été enregistrés après irradiation à deux longueurs d'onde différentes : 380 nm et 340 nm.

5.3.1 Après irradiation à 380 nm : émission unique

Le point de départ de l'étude du composé Phen-PENMe$_2$ a été le grand solvatochromisme que cette espèce présente en émission UV-visible. En effet, si l'on irradie une solution de Phen-PENMe$_2$ dans différents solvants à une longueur d'onde de 380 nm, on observe un comportement radicalement différent de celui observé en absorption (figure 5.6).

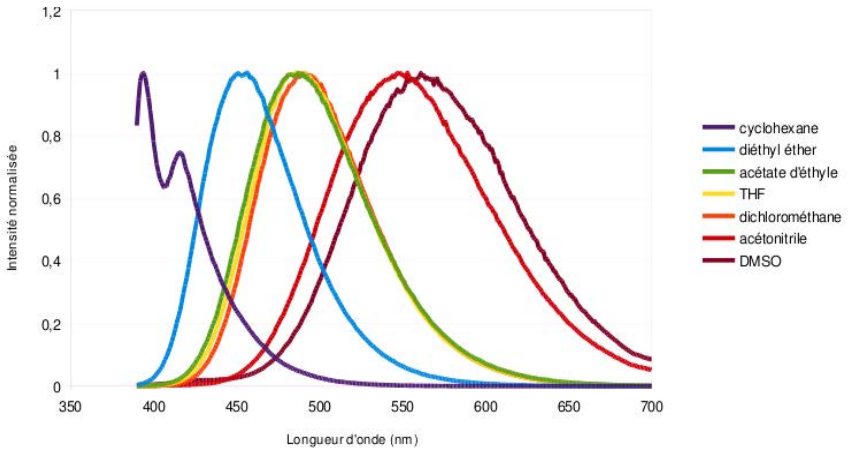


Figure 5.6 Spectre d'émission UV-visible de Phen-PENMe$_2$ dans différents solvants après irradiation à 380 nm

En effet, le solvatochromisme maximal observé, entre le spectre enregistré dans le cyclohexane et celui enregistré dans le DMSO, est d'environ 170 nm. Plus la polarité du solvant augmente, plus la large bande, unique, observée subit un déplacement bathochrome. Ce comportement tendrait à faire penser que cette bande traduit une émission de type transfert de charge[137], ce qui serait cohérent avec les résultats obtenus en TD-DFT en absorption. On observe plusieurs régimes en fonction de la polarité du solvant utilisé : en particulier, les spectres dans l'acétate d'éthyle, le tétrahydrofurane et le dichlorométhane sont quasiment identiques. La bande d'émission est large, et n'apparaît pas tout à fait symétrique.

Afin de modéliser ce type de comportements par TD-DFT, nous avons laisser relaxer les états excités qui avaient été obtenus lors de la modélisation du spectre d'absorption. Cela nous a permis d'avoir accès aux états excités relaxés, et donc aux énergies théoriques d'émission. Les résultats sont fournis dans le tableau 5.7.

	Solvant : DMSO			
	λ (nm)	f (u.a.)	orbitales	caractère
ES1(R)	492	1.36	HO/BV	ICT
ES2(R)	445	0.11	HO/BV+1	ICT

	Solvant : acétonitrile			
	λ (nm)	f (u.a.)	orbitales	caractère
ES1(R)	491	1.36	HO/BV	ICT
ES2(R)	445	0.11	HO/BV+1	ICT

	Solvant : dichlorométhane			
	λ (nm)	f (u.a.)	orbitales	caractère
ES1(R)	480	1.30	HO/BV	ICT

	Solvant : cyclohexane			
	λ (nm)	f (u.a.)	orbitales	caractère
ES1(R)	446	1.08	HO/BV	ICT

Tableau 5.7 TD-DFT sur certains états excités après optimisation à l'état excité (longueur d'onde, force d'oscillateur, orbitales principales correspondantes et caractère) de Phen-PENMe$_2$ dans différents solvants. ES(R) = « (relaxed) excited state », état excité après relaxation

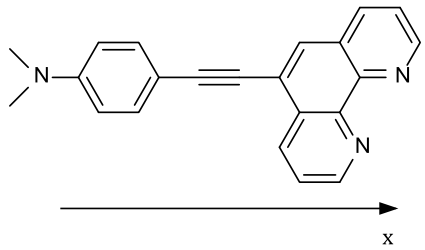
[137] S.-W. Yang, A. Elangovan, K.-C. Hwang, T.-I. Ho, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 16628 ; U. Subuddhi, S. Haldar, S. Sankararaman, A. K. Mishra, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2006**, 5, 459 ; R. Nandy, S. Sankararaman, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2010**, 6, 992, A. Caruso Jr, J. D. Tovar, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 3106 ; N. Banjac, N. Trišović, Ž. Vitnik, N. Valentić, G. Uščumlić, I. Juranić, *Monatsh. Chem.*, **2013**, 144, 1525

La transition principale obtenue est bien de type transfert de charge, comme dans la figure 5.5. Cette transition principale correspond à une émission à partir d'un état excité relaxé, que nous noterons ici **A***.

On observe également que le recouvrement entre HO et BV est important, ce qui explique la force d'oscillateur élevée (1.36 dans le DMSO) et donc la forte intensité de la bande. Par ailleurs, on trouve par le calcul une deuxième transition ICT, de bien plus faible force d'oscillateur (f=0.11 u.a.) et proche en énergie de la première, ce qui explique le caractère légèrement dissymétrique de la bande obtenue expérimentalement.

On observe que le très fort solvatochromisme présenté par Phen-PENMe$_2$ n'est reproduit que qualitativement par TD-DFT. En effet, on obtient une différence de 46 nm entre la transition principale dans le cyclohexane et cette même transition dans le DMSO, au lieu des 170 nm obtenus expérimentalement. De plus, les énergies sont cette fois-ci surestimées pour les solvants polaires (erreur de 0.31 eV pour le DMSO) alors qu'elle sont toujours sous-estimées (erreur de 0.35 eV) pour le cyclohexane. La valeur obtenue pour le dichlorométhane, solvant de polarité « intermédiaire », est très proche de la valeur expérimentale. Ce résultat théorique étonnant pour les solvants très polaires (DMSO, acétonitrile) tend à faire penser que le comportement de Phen-PENMe$_2$ à l'état excité est plus complexe qu'il n'y paraît quand on observe le spectre d'émission (figure 5.6), en particulier quand il est dissout dans un solvant aprotique très polaire.

Ce fort solvatochromisme peut néanmoins être rationalisé en étudiant le moment dipolaire du composé Phen-PENMe$_2$: ainsi, celui-ci a été calculé à la fois à l'état fondamental et pour l'état **A***. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 5.8.



	État fondamental	ES1(R)
μ total (D)	10.69	28.05
Composante sur l'axe x (D)	-10.43	27.86

*Tableau 5.8 Valeur du moment dipolaire μ et de sa composante sur l'axe x (représenté au-dessus) pour l'état fondamental et l'état excité relaxé **A*** de Phen-PENMe$_2$.*

À l'état fondamental, le moment dipolaire est dirigé vers le groupe phénanthroline, ce qui est cohérent puisque c'est là que les électrons sont le plus localisés. À l'état excité, après que le transfert de charge a eu lieu, le moment dipolaire change de sens, ce qui est

également cohérent puisque la densité électronique est alors plus importante au niveau du groupe ayant reçu les électrons par le transfert de charge.

La norme du moment dipolaire est presque trois fois plus élevée à l'état excité **A*** qu'à l'état fondamental : plus le solvant est polaire, plus le composé Phen-PENMe$_2$ est stabilisé à l'état excité par rapport à l'état fondamental. L'énergie émise diminue donc quand la polarité du solvant augmente, et donc la longueur d'onde d'émission augmente avec la polarité du solvant, ce qu'on observe bien expérimentalement.

5.3.2 Après irradiation à 340 nm : émission duale

Le composé Phen-PENMe$_2$, en solution dans les mêmes solvants que précédemment, a ensuite subi une irradiation de longueur d'onde 340 nm et son spectre d'émission a été enregistré (figure 5.9).

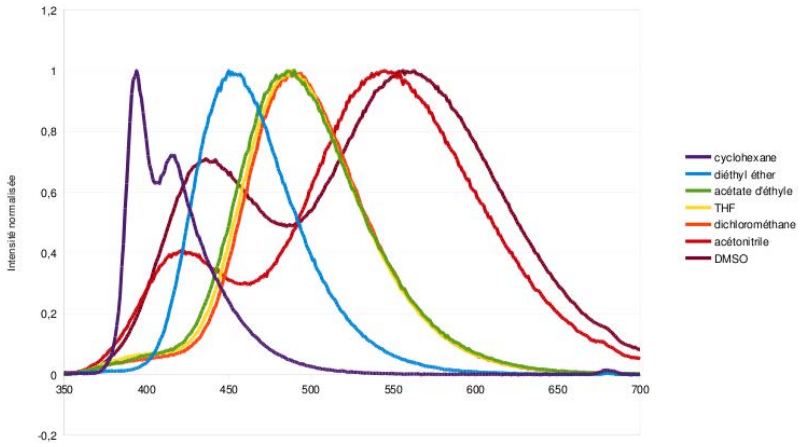


Figure 5.9 Spectre d'émission UV-visible de Phen-PENMe$_2$ dans différents solvants après irradiation à 340 nm

Sous irradiation à 340 nm, on n'observe pas de changements majeurs pour les spectres d'émission sauf dans le cas des deux solvants les plus polaires : DMSO et acétonitrile. Pour ces derniers, on observe l'apparition d'une bande supplémentaire située plus haut en énergie, la bande correspondant à l'ICT (présente lors de l'irradiation à 380 nm) restant inchangée. Cette bande supplémentaire est en fait également présente pour les solvants les moins polaires, mais son intensité est alors beaucoup plus faible par rapport à celle de la bande due à l'ICT (en intensité absolue, elle reste à peu près constante pour tous les solvants). Elle présente un solvatochromisme bien moindre (moins de 50 nm) que la bande d'énergie plus faible, ce qui laisse à penser que ce n'est cette fois pas une émission due à un transfert de charge.

On observe donc l'apparition d'une émission de plus haute énergie, dont l'intensité est soit assez importante, soit négligeable en fonction d'une part de la longueur d'onde d'irradiation, et d'autre part du solvant dans lequel le composé Phen-PENMe$_2$ est dissout. Ce phénomène d'émission dite « duale » tend à faire penser que l'on a affaire à

un deuxième état excité émissif que l'on notera **B***, et qui peut être peuplé seulement lors d'une irradiation de plus haute énergie, et ce, particulièrement dans les solvants les plus polaires.

De plus, on soupçonne la présence d'un point iso-émissif sur la figure 5.9, au niveau du croisement entre les deux spectres correspondant aux solvants les plus polaires. Des manipulations complémentaires ont donc été effectuées dans le but de faire apparaître plus clairement ce point iso-émissif : le spectre d'émission UV-visible de Phen-PENMe$_2$ en solution dans des mélanges de DMSO et d'acétonitrile en diverses proportions ont donc été enregistrés (figure 5.10).

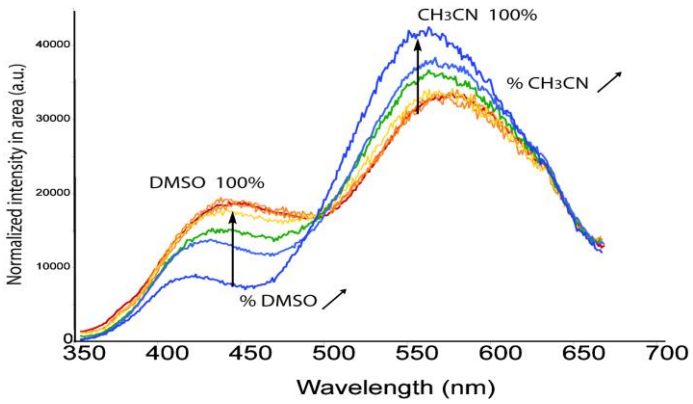


Figure 5.10 Spectres d'émission de Phen-PENMe$_2$ dans des mélanges DMSO-acétonitrile de différentes proportions (bleu=100% CH$_3$CN, rouge=100% DMSO)

On observe alors clairement la présence d'un point iso-émissif lorsque que les spectres sont normalisés (intensité divisée par l'aire totale sous la courbe pour chaque courbe).

La présence de ce point iso-émissif confirme la présence d'un deuxième état excité accessible lors d'une irradiation à 340 nm. En ce point, les rendements quantiques des deux transitions sont égaux, et donc l'intensité normalisée émise par le composé est toujours la même quelles que soient les proportions avec lesquelles les deux états excités sont peuplés (proportions qui dépendent du solvant).[138]

Cependant, les résultats obtenus par TD-DFT présentés jusqu'ici ne permettent pas de rationaliser cette émission duale de façon satisfaisante. En effet, l'optimisation des autres transitions obtenues en absorption, en particulier la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, (cf. tableau 5.4) redonne les mêmes raies d'émission que celles présentées précédemment. Il y a donc probablement un croisement inter-système permettant de passer par transfert d'énergie d'un état excité $\pi \rightarrow \pi^*$ haut en énergie à l'état excité **A*** de type ICT, émissif, plus bas en énergie.

[138] Le rendement quantique de fluorescence représente le rapport entre nombre de photons émis par le processus de fluorescence et le nombre de photons absorbés par l'échantillon.

5.4 À la recherche d'un état excité supplémentaire

Jusqu'ici, les transitions ont toutes été recherchées à partir de la structure moléculaire optimisée à l'état fondamental, qui est une structure globalement plane, les deux cycles aromatiques étant dans le même plan. Y aurait-il alors une autre conformation de la molécule qui serait accessible et plus favorable à un état de type $\pi \rightarrow \pi^*$ qu'à un transfert de charge ? Le changement conformationnel le plus évident est une rotation d'un des deux cycles autour de la triple liaison jusqu'à obtenir dans un cas extrême une molécule où les deux cycles aromatiques sont contenus dans deux plans perpendiculaires (figure 5.11). On peut alors caractériser ce changement de conformations par un angle dièdre ϕ qui vaut 0° dans la conformation plane (pour laquelle une forme limite de mésomérie de type « cumulène » peut être écrit), et 90° dans la conformation « croisée » (que l'on peut également écrire sous fome biradicalaire).

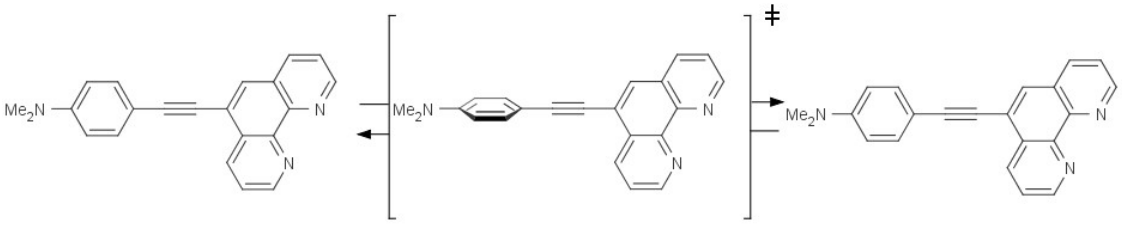


Figure 5.11 Rotation autour de la triple liaison de Phen-PENMe$_2$. À gauche et à droite, le minimum global (ϕ = 0°), au milieu l'état de transition (ϕ = 90°)

Il s'avère que, d'après les calculs effectués, cette rotation est très aisée à l'état fondamental : en effet, l'espèce pour laquelle ϕ = 90° est bien, comme on pourrait le penser, un état de transition, mais cet état de transition se situe moins de 2 kcal.mol^{-1} au-dessus du minimum global pour lequel $\phi \approx 0°$.[139] En pratique, cela signifie que bien que l'état de transition soit inaccessible d'un point de vue photophysique (car sa durée de vie est trop courte), on peut imaginer qu'un grand nombre de molécules de Phen-PENMe$_2$ sont à chaque instant dans une conformation pour laquelle ϕ est bien différent de 0. On peut également supposer que la rotation est facilement accessible à l'état excité.

Afin d'avoir une idée de la différence éventuelle de comportement photophysique entre la conformation pour laquelle ϕ = 0° et celles pour lesquelles $\phi \neq$ 0°, le spectre d'absorption de l'état de transition (ϕ = 90°) a été modélisé par TD-DFT (tableau 5.12).

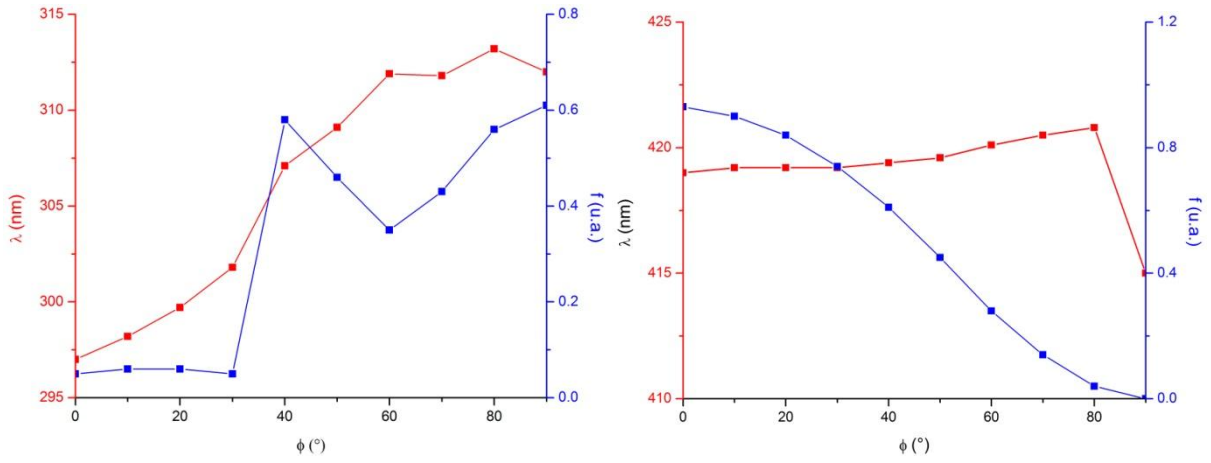
[139] La DFT n'étant pas une méthode multi-référence, on s'attend cependant à ce que cette barrière d'énergie soit sous-estimée.

	Solvant : DMSO			
	λ (nm)	f (u.a.)	orbitales	caractère
ES1	415	0	HO/BV	ICT
ES2	367	0	HO/BV+1	ICT
ES3bis	317	0.07	HO-1/BV+1	mixte
ES4	312	0.61	HO-1/BV	π→π*

Tableau 5.12 Excitations (longueur d'onde, force d'oscillateur, orbitales principales correspondantes et caractère) modélisées en TD-DFT à partir de l'état de transition (ϕ = 90°)

On observe que, pour l'état de transition, les deux raies correspondant aux deux ICT vus plus haut (tableau 5.6) disparaissent : leur force d'oscillateur devient nulle, ce qui est logique puisque, la molécule étant dans une conformation croisée, la conjugaison entre les deux cycles aromatiques n'existe plus. Dans le même temps, la transition HO-1/BV (notée ici ES4) que l'on observait déjà pour ϕ = 0° (mais dont la force d'oscillateur était très faible) devient bien plus intense (f=0.61 u.a.) et également plus basse en énergie, donc plus accessible. Cette transition est de type π → π*, ce qui explique pourquoi elle est moins intense que la transition de type ICT. De plus, cette transition π → π* est localisée uniquement sur la partie phénanthroline de la molécule, ce qui explique qu'elle puisse exister malgré la conformation croisée de la molécule.[140]

Nous avons alors étudié le comportement de la raie d'absorption vers l'état excité ES4 lorsque l'on modifie artificiellement (à partir de la structure plane) l'angle dièdre ϕ, tous autres angles et longueurs de liaison inchangés par ailleurs. Les résultats sont présentés dans le graphique 5.13.



[140] Une autre transition de type π→π*, plus haute en énergie et mettant en jeu uniquement le groupe phényle, existe également.

Figure 5.13 Evolution de la longueur d'onde (en rouge) et de la force d'oscillateur (en bleu) associées à la raie d'absorption vers l'état excité ES4 (à gauche) et ES1 (à droite) du composé Phen-PENMe$_2$ en solution dans le DMSO, en fonction de l'angle dièdre ϕ, calculée par TD-DFT.

On observe bien que plus ϕ augmente, plus la transition π→π* baisse en énergie, pour passer de 297 nm à 312 nm. De plus, pour ϕ ≥45°, la transition devient alors importante, la valeur de la force d'oscillateur étant multipliée par 10. De la même façon, quand l'angle ϕ augmente, la force d'oscillateur liée à la transition de type ICT vers l'état ES1 diminue régulièrement, jusqu'à atteindre 0 u.a. à 90°.

L'état excité ES4 a ensuite été optimisé par TD-DFT à partir d'une structure non planaire afin d'obtenir l'énergie d'émission correspondante (tableau 5.14).

Emission	Solvant : DMSO				
	λ (nm)	f (u.a.)	orbitales	caractère	ϕ(°)
ES1(R)	492	1.36	HO/BV	ICT	0.038
ES2(R)	445	0.11	HO/BV+1	ICT	≈0
ES4(R)	378	0.96	HO-1/BV	π→π*	–90.605

Tableau 5.14 TD-DFT (longueur d'onde, force d'oscillateur, orbitales principales correspondantes et caractère) sur certains états excités après optimisation à l'état excité de Phen-PENMe$_2$ dans différents solvants. La ligne en rouge correspond à la transition de type π→π.*

On obtient alors une émission très intense, où le caractère π→π* de la transition est conservé (figure 5.15) et où la géométrie de l'état excité est toujours croisée (ϕ ≈ 90°). De plus, l'énergie d'émission correspondante est plus élevée que celle liée au transfert de charge, ce qui est conforme à ce qui est observé expérimentalement. On note cet état excité « croisé », après relaxation, **B***.

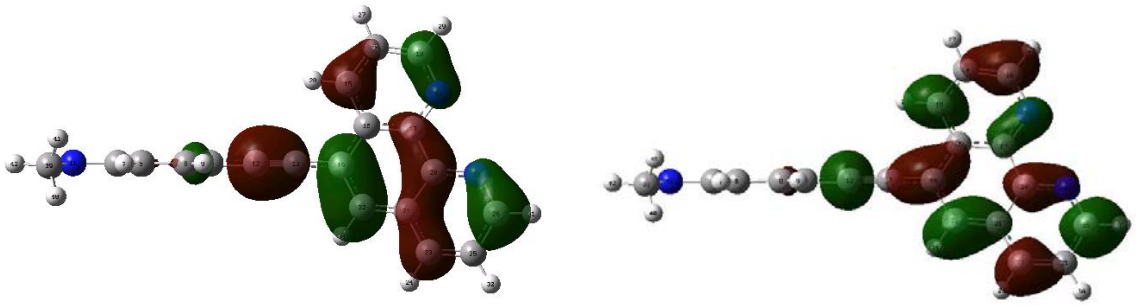
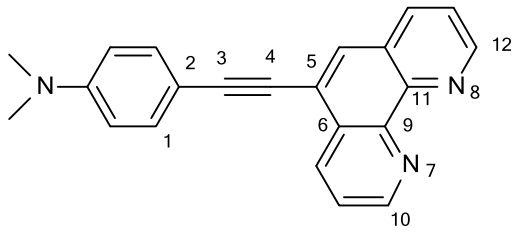


Figure 5.15 Représentation de l'orbitale HO-1 (à gauche) et BV (à droite) de Phen-PENMe$_2$ après optimisation de l'état excité ES4.

Les valeurs des longueurs de certaines liaisons ont également été étudiées, à la fois à l'état fondamental et excité (tableau 5.16), dans le but d'étudier les principales différences ou similitudes structurales entre les différents états fondamentaux et excités de la molécule Phen-PENMe$_2$.



		Longueur de liaison (Å)							ϕ (°)
		C_2-C_3	C_3-C_4	C_4-C_5	C_9-N_7	C_{10}-N_7	C_{11}-N_8	C_{12}-N_8	$C_1C_2C_5C_6$
GS	minimum	1.415	1.214	1.416	1.347	1.318	1.346	1.319	-0.01
	état de transition	1.421	1.213	1.423	1.347	1.318	1.346	1.319	-89.92
ES	ES1(R)=**A***	1.388	1.231	1.388	1.340	1.335	1.336	1.327	0.04
	ES4(R)=**B***	1.413	1.228	1.389	1.327	1.349	1.324	1.338	-90.60

Tableau 5.16 Longueurs de liaison et angle dièdre pour deux conformations de Phen-PENMe$_2$ à l'état fondamental et deux états excités après relaxation.

On observe qu'à l'état fondamental, la structure du minimum, pour lequel $\phi \sim 0°$, et celle de l'état de transition, pour lequel $\phi \sim 90°$, sont très similaires.

À l'état excité, dans le cas de la transition ICT (état **A***), on observe que le transfert de charge vers la phénanthroline implique une augmentation de la longueur des liaisons qui étaient les plus courtes (c'est-à-dire qui avaient un plus grand caractère de double liaison) à l'état fondamental et une diminution de la longueur des liaisons les plus longues. En particulier, au niveau de la triple liaison, la différence de longueur entre les liaisons simples et la liaison triple devient moindre. Cela semble cohérent avec l'idée d'une délocalisation électronique par conjugaison.

Dans le cas de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (état excité **B***), la transition étant exclusivement localisée sur le groupe phénanthroline, on s'attend à ce que les changements structuraux

de la molécule aient lieu uniquement à ce niveau. En effet, on observe des changements structuraux significatifs, mais qui n'affectent pas la partie de la triple liaison se trouvant en contact avec le groupe phényle (liaison C_2-C_3 quasiment inchangée). Au niveau de la phénanthroline, on observe une alternance de longueur de liaison (BLA, bond length alternance) qui s'inverse à l'état excité par rapport à l'état fondamental, ce qui est cohérent avec une excitation de type $\pi \rightarrow \pi^*$: les interactions liantes entre orbitales atomiques deviennent anti-liantes et vice-versa.

Le caractère des transitions a également pu être confirmé par ajouts successifs d'eau à une solution de Phen-PENMe$_2$ dans le DMSO. En effet, on observe que plus la quantité d'eau ajoutée augmente, plus la bande d'émission ICT diminue en intensité, alors que dans le même temps l'intensité de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ augmente. (figure 5.17)

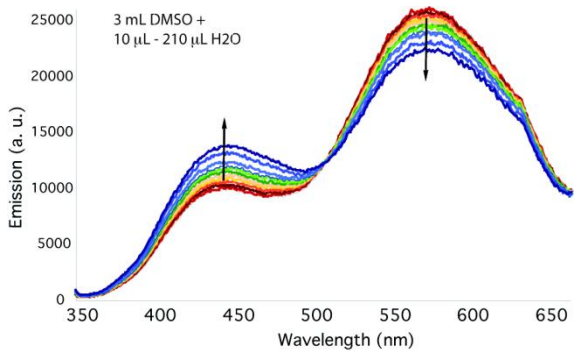


Figure 5.17 Spectres d'émission UV-visible de solutions de Phen-PENMe$_2$ dans le DMSO après ajouts de différentes quantités d'eau. Rouge : 0.33%vol. d'eau, bleu : 7%vol. d'eau

Ce résultat est interprété comme étant dû au fait que le site le plus riche en électrons de la molécule (i.e. l'azote de la partie aniline de la molécule) peut alors être protoné, auquel cas il ne peut plus y avoir de transfert de charge de ce groupe vers la phénanthroline, étant donné que le groupe basique est détruit. Ce processus de « quenching » peut être modélisé en calculant les raies d'absorption et d'émission de l'espèce protonée Phen-PENMe$_2$H$^+$. La seule transition qui possède une force d'oscillateur conséquente (f=1.14 u.a.) obtenue alors en absorption est une transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$ HO/BV de longueur d'onde 346 nm. Après optimisation, cette transition correspond à une émission d'un rayonnement de longueur d'onde 426 nm, avec f=1.53 u.a.

On a donc bien obtenu deux états excités distincts, l'un correspondant à une transition de type ICT et l'autre à une transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$. Ces deux états possédant des géométries très différentes, il est difficile d'imaginer passer de l'un à l'autre par transfert d'énergie direct. Il semble donc raisonnable de faire l'hypothèse que ces deux états sont largement décorrélés, ce qui expliquerait bien pourquoi l'apparition de la bande

correspondant à l'émission π→π* ne va pas de pair avec une disparition, ou une diminution, de la bande correspondant à l'ICT.

5.5 Rationalisation du comportement de Phen-PENMe$_2$ à l'état excité

Dans l'optique d'apporter une preuve supplémentaire à l'existence de l'émission duale dans notre système, et également de mieux comprendre les relations éventuelles entre les états excités, des spectres d'excitation de fluorescence ont été réalisés. Le principe de cette spectroscopie est d'irradier un échantillon sur une gamme de longueurs d'onde donnée (comme en spectroscopie d'absorption) mais en enregistrant non pas l'absorption de l'échantillon mais l'émission, et ce à une longueur d'onde choisie auparavant. Ici, les spectres d'excitation de fluorescence ont été réalisés pour différents solvants et mélanges de solvants (figure 5.18), la longueur d'onde de mesure choisie étant pour chaque solvant le maximum de chacune des deux bandes observées sur le spectre d'émission correspondant (figure 5.9)

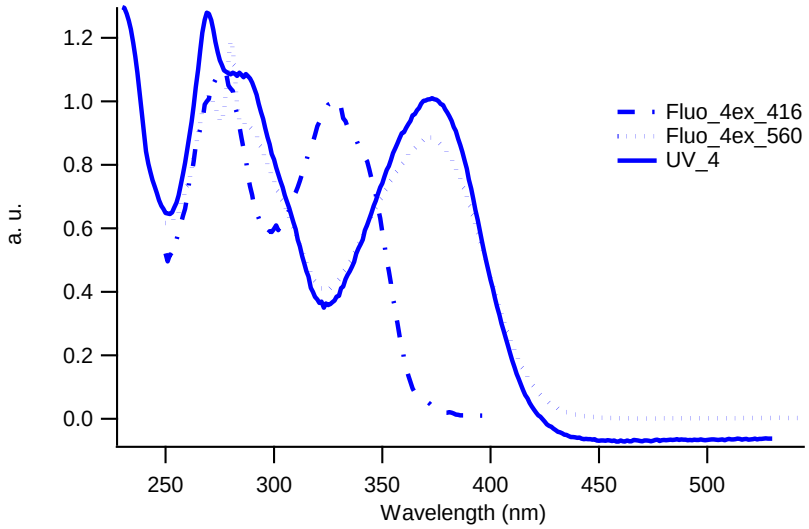


Figure 5.18 Spectres d'excitation de fluorescence de Phen-PENMe$_2$ dissout dans l'acétonitrile, mesure à 416 et 560 nm (traits en pointillés) superposés au spectre d'absorption UV de la même molécule (trait plein)

Les spectres de la figure 5.16 ont été enregistrés pour une solution de Phen-PENMe$_2$ dans l'acétonitrile, aux maxima d'émission correspondants (416 nm pour la bande π→π*, 560 nm pour la bande ICT).

En règle générale, le spectre d'excitation tend à être assez similaire au spectre d'absorption UV : en effet, quand une molécule absorbe plus, elle tend également à émettre plus intensément.

Sur la figure 5.18, le spectre d'excitation enregistré au maximum de l'émission ICT (560 nm) est en effet semblable au spectre UV d'absorption : localement, l'émission est maximale à la longueur d'onde correspondant aux maxima d'absorption. On voit bien qu'en irradiant vers 380 nm (c'est à dire en peuplant l'état **A***) on obtient une émission maximale à 560 nm, ce qui correspond à l'émission de l'ICT. L'intensité de l'émission à 560 diminue ensuite lorsque l'irradiation augmente en énergie (tout comme sur le spectre UV d'absorption) jusqu'à un minimum local vers 330 nm, puis augmente de nouveau jusqu'à atteindre un nouveau maximum local vers 270 nm, ce qui correspond également au spectre UV d'absorption. Par une irradiation à 270 nm, on peuple donc un état très haut en énergie, que l'on notera **C***, et qui, par une cascade de désexcitations successives non radiatives, doit donc redonner l'état émissif **A***.

En revanche, la situation est différente pour la bande $\pi \rightarrow \pi^*$: en effet, on observe l'apparition d'une bande d'émission dans la plage de longueur d'onde où l'absorption est minimale sur le spectre UV (longueur d'onde d'environ 330 nm). Ce spectre d'excitation de fluorescence ne suit donc pas le spectre UV. On voit bien ici que le peuplement d'un nouvel état, émissif, est possible à 330 nm, ce qui correspond peu ou prou à la longueur d'onde à laquelle l'irradiation de haute énergie avait été effectuée (340 nm, voir partie 5.3.2). Ce nouvel état n'est donc nul autre que l'état excité **B***. Il y a donc bien un état excité émissif différent de l'état **A***, celui dont la présence avait été soupçonnée au vu des spectres d'émission UV (figure 5.9).

Les spectres obtenus dans les autres solvants ou mélanges de solvants ne sont pas donnés ici mais sont tous similaires à ceux de la figure 5.18. Ces résultats corroborrent donc notre hypothèse d'états excités qui ne s'interconvertissent pas, leur géométrie étant trop différente. En effet, d'après la figure 5.18 :

- l'état excité **B*** est plus haut en énergie que l'état **A***, mais, comme **B*** est émissif, le transfert de **B*** vers **A*** est difficile. Or, lorsque l'on irradie à 340 nm, la bande correspondant à l'émission de **A*** est toujours intense, ce qui signifie que **A*** est peuplé d'une autre façon par un processus qui ne passe pas par **B*** ;
- on observe également un ou plusieurs autres états accessibles **C***, situé(s) encore plus haut(s) en énergie. Le spectre d'émission du composé Phen-PENMe$_2$ dissout dans l'acétonitrile a été enregistré après irradiation à 270 nm pour observer plus précisément ce qui se passe lors d'une excitation peuplant l'état **C*** (schéma 5.19)

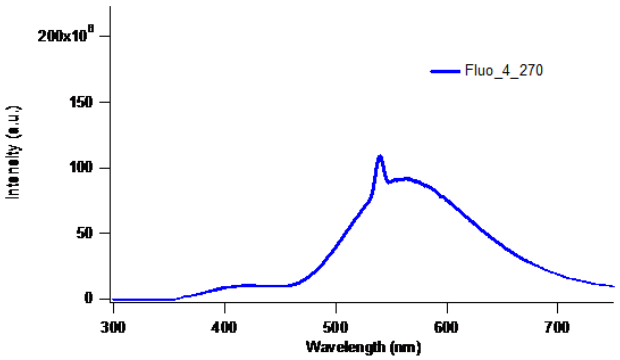


Schéma 5.19 Spectre d'émission UV-visible du composé Phen-PENMe₂ dissout dans l'acétonitrile après irradiation à 270 nm.

On observe alors que l'état **C***, quand il est peuplé, n'émet pas, mais transfère son énergie en grande partie à l'état émissif **A*** (car l'émission depuis **A*** est plus importante si l'irradiation a lieu à 270 nm que si elle a lieu à 340 nm), et dans une moindre mesure à **B***. Le transfert de **C*** vers **A*** est donc plus rapide et efficace que celui de **C*** vers **B*** (schéma 5.20).

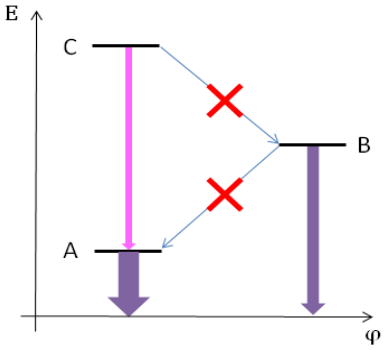


*Schéma 5.20 Relations entre les états excités **A***, **B***, et **C*** d'après les résultats expérimentaux et théoriques obtenus. Flèches violettes : émission. Flèche rose : transfert d'énergie efficace. Flèches bleues barrées : transfert d'énergie difficile ou impossible.*

Par une approche mixte théorie-expérience, de nombreux faits expérimentaux ont donc pu être interprétés, faits qui convergent tous vers la démonstration de l'existence d'une émission duale ICT/π→π*, dans laquelle l'état émissif π→π* (**B***) est « isolé », éloigné pour des raisons structurales des autres principaux états à l'origine des émissions. En effet, la géométrie de l'état **B*** est très différente de celle des autres états émissifs, et l'on ne peut donc probablement pas passer de l'un à l'autre par un simple transfert d'énergie.

On peut donc transformer le schéma qualitatif simpliste 5.20 en un schéma plus complet et plus quantitatif (schéma 5.21).

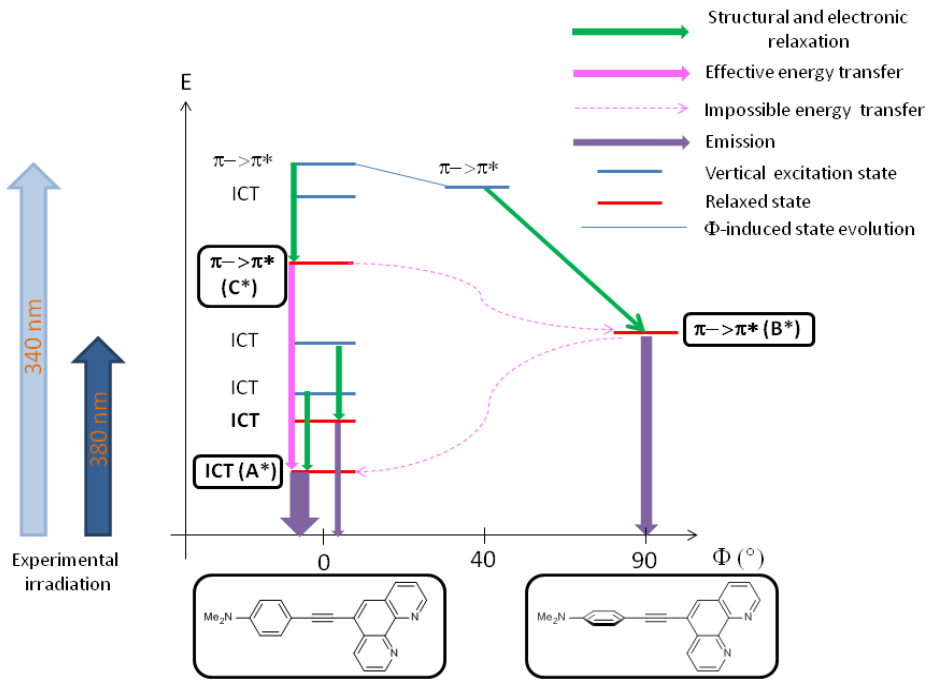


Schéma 5.21. Récapitulatif du comportement du composé Phen-PENMe$_2$ à l'état excité quand il est soumis à des irradiations de différentes longueurs d'onde, en fonction de l'angle dièdre ϕ. Les énergies des différents états excités sont représentés à l'échelle.

Ce schéma peut se lire de la façon suivante :

Lorsque l'on soumet le composé Phen-PENMe$_2$ à une irradiation de longueur d'onde 380 nm, on peuple deux états par un processus de type ICT (**A*** et un autre état similaire bien moins intense) qui, après relaxation électronique et structurale, se désexcitent par émission : on obtient alors la bande large très solvatochrome et légèrement non-symétrique.

En revanche, lorsque l'on soumet le composé à une irradiation de longueur d'onde 330 nm, un état π→π* plan devient alors accessible. Cet état, après relaxation, donne un état π→π* plan qui n'est pas émissif, mais qui, par transfert d'énergie, redonne l'état émissif **A*** (également plan). Par cette irradiation, il est également possible de peupler un état π→π* de géométrie intermédiaire[141] (avec 0°< ϕ <90°, plus l'angle étant élevé plus l'état devenant accessible). Cet état, schématisé ici par un état artificiel pour lequel ϕ=40° va, par relaxation électronique et structurale, donner un état émissif stable **B*** à géométrie « croisée », dont l'émission correspondante est d'énergie plus importante que celle due à **A***. Un transfert d'énergie qui relierait les états relaxés à géométrie plane (comme **A***) à celui de géométrie « croisée » (**B***) est impossible pour cause de considérations structurales.

[141] Sur le schéma 5.21, un exemple est donné avec ϕ =40°. Cet état n'a pas été caractérisé, ses raies d'absorption UV ont simplement été calculées comme expliqué précédemment (cf. figure 5.13)

Toute l'étude qui vient d'être présentée a été effectuée avec la fonctionnelle PBE0. Un certain nombre de calculs ont également été effectués avec les fonctionnelles CAM-B3LYP et M06-2X[142] afin de confirmer la validité des résultats obtenus. Les résultats obtenus étant qualitativement similaires à ceux obtenus avec PBE0, mais les valeurs étant plus éloignées des valeurs expérimentales, seuls les résultats obtenus avec PBE0 ont été présentés ici.

5.6 Conclusion et perspectives

La présence d'une émission duale après irradiation à 340 nm du composé Phen-PENMe$_2$ dans des solvants aprotiques polaires a été démontrée par une approche à la fois expérimentale et théorique. Ce phénomène a donc été rationalisé comme venant de la présence de deux états excités émissifs différents dont le ratio dépend de la polarité du solvant utilisé. En effet, la possibilité de relaxation des états excités Franck-Condon vers l'état émissif croisé de type $\pi \rightarrow \pi^*$ est modulée par la polarité du solvant. Pour l'émission ICT, les états fondamental et excité sont tous deux plans, et l'important solvatochromisme observé peut être expliqué par une forte séparation de charge à l'état excité.

L'émission duale observée pour ce composé ouvre la voie vers d'éventuelles applications. En effet, la molécule pourrait jouer le rôle de sonde pour mesurer la polarité de solvants, ou mesurer le ratio de mélanges de solvants connus. De plus, la présence d'une émission de type ICT laisse imaginer des applications dans le domaine de la biologie ou de la chimie analytique, où la molécule jouerait le rôle de sonde fluorophore, ou de capteur répondant à des propriétés de milieux telles que la viscosité[143], ou le pH.[144] Ce type de molécules est également d'un grand intérêt dans le domaine des interrupteurs moléculaires photochromiques[145], des diodes électroluminescentes[146], ou des transistors à effets de champ.[147]

De plus, le comportement de Phen-PENMe$_2$ dans les solvants protiques comme l'eau et les alcools les plus simples (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol) a également été étudié expérimentalement. Les premiers résultats obtenus sont très complexes, et une étude théorique serait bienvenue pour tenter de rationaliser les observations expérimentales. Cependant, les interactions entre solvants protiques et Phen-PENMe$_2$

---

142 Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, 120, 215
143 S. S. Bag, R. Kundu, *J. Fluoresc.*, **2013**, 23, 929
144 F. Yukruk, E. U. Akkaya, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 5931
145 B. Kippelen, H. S. Lackritz, R. Claus, *Organic Nonlinear Optical Materials and Devices*, Material Research Society, Pittsburgh, PA, **1999** ; Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. H. Bechtel, L. R. Dalton, B. H. Robinson, W. H. Steier, *Science*, **2000**, 288, 119
146 M. Goes, J. W. Verhoeven, H. Hofstraat, K. Brunner, *Chem. Phys. Chem.*, **2003**, 4, 349 ; A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 402
147 E. J. Meijer, C. Tanase, P. W. M. Blom, E. van Veenendaal, B. H. Huisman, D. M. de Leeuw, T. M. Klapwijk, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 3838 ; A. R. Brown, A. Pomp, C. M. Hart, D. M. de Leeuw, *Science*, **1995**, 270, 972

sont très probablement plus importantes et complexes que dans le cas des solvants aprotiques, et cela impliquerait de modéliser les molécules de solvant de façon explicite. Cela compliquerait grandement la mise en œuvre de cette étude par rapport à celle que nous avons effectuée durant cette thèse.

Enfin, la molécule Phen-PENMe$_2$ peut également être vue comme ligand pour des complexes métalliques. Cet aspect est en ce moment en cours d'analyse expérimentale.

Conclusion

Dans ce manuscrit de thèse, nous avons décrit le développement et l'utilisation de méthodes corrélées pour l'étude de systèmes moléculaires.

Après de brefs rappels théoriques où nous avons exposé les problèmes liés à la résolution de l'équation de Schrödinger, et les différentes méthodes (Hartree-Fock et post-Hartree-Fock) existant pour les résoudre, nous nous sommes intéressés à la présentation d'une autre méthode de résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes moléculaires : la méthode dite Density Matrix Renormalization Group (DMRG). L'algorithme correspondant a été implémenté sous forme d'un logiciel dans le langage FORTRAN permettant d'effectuer des calculs de type DMRG. Cette méthode, multi-déterminantale et développée au départ dans le domaine de la physique des états condensés, présente l'avantage d'être très précise tout en permettant de conserver un temps de calcul raisonnable par rapport à des méthodes de précision comparables. Elle se fonde sur la sélection, grâce à un critère optimal, des états électroniques décrivant au mieux le système considéré, permettant de s'affranchir d'un grand nombre d'états peu représentatifs de la molécule et ainsi gagner en performance sans perdre en précision. Cette méthode présente cependant un inconvénient de nature théorique : les états obtenus après convergence ne sont caractérisés que par leur nombre d'électrons par orbitale moléculaire et leur spin total projeté Sz. Leur interprétation directe reste donc assz obscure. Le logiciel développé au laboratoire n'est en outre pas encore tout à fait opérationnel : il reste encore une phase de debugging à accomplir. Cependant, une fois que cette phase sera réalisée, le logiciel pourra être utilisé afin de calculer de façon très précise les densités électroniques de divers systèmes moléculaires.

Cette densité électronique est à la base de la méthode de calcul présentée rapidement dans le troisième chapitre : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et son pendant dépendant du temps (TD-DFT). Cette méthode, impliquant l'utilisation de fonctionnelles permettant de calculer l'énergie d'un système moléculaire à partir de sa densité électronique, a été étudiée en profondeur. Tout d'abord, dans une quatrième partie, l'étude des performances de deux fonctionnelles à séparation de portée (HISS-A et HISS-B, dans lesquelles l'échange Hartree-Fock n'est présent qu'à « moyenne portée », c'est-à-dire pour des valeurs intermédiaires de la distance interélectronique) récemment développées a été effectuée par comparaison avec d'autres de types de fonctionnelles préexistantes dans une approche *theory vs. theory*, et ce pour des systèmes moléculaires de petite à moyenne taille, comportant une forte délocalisation avec éventuellement présence d'un transfert de charge. En particulier, les performances de HISS-A et -B pour modéliser des excitations (dans le cadre de la TD-DFT) de petits chromophores ont été analysées. En effet, ces deux fonctionnelles ont tout d'abord été

développées pour la description de systèmes métalliques, et nous avons voulu tester si elles pouvaient également décrire correctement les systèmes à transfert de charge. Il s'avère que la fonctionnelle HISS-B, qui, contrairement à HISS-A, a été optimisée à partir de résultats empiriques, fournit de bons résultats, pour la plupart comparables à ceux fournis par les meilleures fonctionnelles à séparation de portée « standard », et son utilisation pour modéliser les premières excitations de ce type de molécules est donc recommandable. Cependant, HISS-B tout comme HISS-A peine à décrire les excitations de type singulet-triplet.

Enfin, l'étude théorique d'une molécule organique aux propriétés « push-pull » (Phen-PENMe$_2$) présentant une émission duale dont la présence dépend du solvant utilisée a été effectuée en collaboration avec deux groupes de chimistes expérimentateurs. En utilisant la TD-DFT, nous avons pu entièrement rationaliser ce phénomène d'émission duale, et montrer qu'il provient de la présence simultanée de deux états excités distincts de la molécule, états peuplés respectivement par un processus de transfert de charge (ICT) ou d'excitation $\pi \rightarrow \pi^*$. Ces deux espèces présentent des caractéristiques structurales très différentes, ce qui empêche tout transfert d'énergie non-radiatif pour passer de l'une à l'autre. Ces deux structures conformationnellement différentes sont néanmoins toutes deux accessibles grâce à une rotation aisée autour de la triple liaison de la molécule à l'état fondamental. Les recherches effectuées ont ainsi permis de confirmer et mieux comprendre les résultats expérimentaux tels que les spectres d'émission UV-visible et d'excitation de fluorescence.

La DFT et la TD-DFT offrent donc un apport très important pour la compréhension voire la prévision de phénomènes expérimenaux. Cependant, les résultats obtenus restent plus souvent qualitatifs que véritablement quantitatifs pour un certain nombre de systèmes ou de propriétés, comme par exemple les molécules à transfert de charge. Il serait donc particulièrement intéressant d'utiliser la densité électronique « exacte » qu'est capable de fournir une méthode telle que la DMRG pour des systèmes de petite à grande taille dans un temps raisonnable afin de développer de nouvelles fonctionnelles DFT, qui seraient à la fois plus précises et applicables à un nombre toujours plus important de systèmes, qu'ils soient moléculaires, périodiques ou biologiques.

Résumé

Ces travaux de thèse se sont concentrés sur le développement, l'implémentation et l'application de différents types de méthodes quantiques prenant la corrélation électronique en compte, dans le but de fournir des outils performants pour la description de systèmes moléculaires à l'état fondamental et excité. La méthode dite DMRG (Density Matrix Renormalization Group) a été étudiée et un logiciel correspondant a été développé en FORTRAN. Cette méthode permet de limiter le nombre d'états électroniques à prendre en compte, ce qui fait gagner du temps de calcul, tout en assurant une précision des résultats du même ordre que celle fournie par les toutes meilleures méthodes post-Hartree-Fock actuelles. Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons utilisé une autre méthode : la DFT (Density Functional Theory). En effet, ces dernières années, un grand nombre de nouvelles fonctionnelles ont vu le jour, dans le but d'obtenir des résultats toujours plus précis pour un spectre de systèmes et de propriétés toujours plus large. Une étude théorique a donc été effectuée sur deux fonctionnelles à séparation de portée (HISS-A et HISS-B) afin d'évaluer dans quelle mesure ces fonctionnelles, développées au départ pour l'étude des systèmes métalliques, pouvaient être appliquées à la description de l'état fondamental et excité de systèmes moléculaires hautement conjugués. Nous avons également utilisé la DFT comme outil afin de modéliser et rationaliser le comportement photo-physique d'un composé moléculaire présentant une émission dite « duale ». Nous avons pu ainsi caractériser le comportement complexe de la molécule à l'état excité et expliquer les résultats surprenants qui avaient été observés, en particulier au niveau des spectres d'émission UV et d'excitation de fluorescence. Le phénomène d'émission duale observé a ainsi pu être lié à la présence d'un degré de liberté conformationnel important de la molécule.

Abstract

In the last few years, a lot of energy has been put forward in the area of quantum chemistry to develop new methods, or to improve existing methods, that are able to describe very precisely the electronic structure of molecular systems. In this manuscript, a precise overview of such a method (namely the Density Matrix Renormalization Group, DMRG method) is given. A software able to carry out DMRG calculations has indeed been developed from scratch in the laboratory during this thesis. This method can be seen as a post-Hartree-Fock method, in which only the electronic states that are relevant for the correct description of the molecule are kept. In this way, the computational cost remains acceptable, and the results are in line with those given by "exact" methods such as full-CI. Density Functional Theory (DFT) has also been investigated in this work. DFT and TD-DFT calculations have indeed also been carried out. The performances of two middle-range-separated functionals, namely HISS-A and HISS-B, to describe electronic transitions in conjugated molecules have been probed in a theory vs. theory study. Those functionals, which had been first developed for the study of metals, show to be adequate for the correct description of electronic excitations of chromophores and of push-pull molecules. Optical properties of a dual emittor have also been studied using TD-DFT. The dual emission of this molecule has been shown to stem from the presence of two distinct emissive states, respectively of Intramolecular Charge Transfer (ICT) and locally excited (LE) nature. TD-DFT has allowed us to link those two emissive states to two different conformations of the molecule.