

Table Ronde : Approches théoriques, modélisation : intérêt, limites

Alain Dedieu* *directeur de recherche*

Cette table ronde faisait suite aux trois interventions de J. P. Daudey sur l'approche ab-initio des complexes organo-métalliques, de H. Chermette sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et de O. Eisenstein sur les méthodes semi-empiriques. Son but le plus immédiat était de résumer, à l'intention des expérimentateurs en chimie de coordination, les possibilités offertes par une approche théorique. C'est aussi le but du présent article. S'il est apparu clairement que les méthodes semi-empiriques gardent tout leur intérêt pour une analyse qualitative des problèmes, notamment comme point de départ d'une étude plus quantitative, les performances relatives des différentes méthodes ab-initio et de fonctionnelles de la densité restent souvent ignorées ou mal connues. C'est pourquoi une demande de clarification de la part des expérimentateurs était attendue. Les *tableaux I et II* tentent une synthèse, *nécessairement réductrice*, des performances des méthodes les plus utilisées actuellement (méthodes qui sont regroupées sous des termes génériques) pour déterminer soit des structures moléculaires soit des grandeurs énergétiques (énergies de réaction, énergies d'activation).

Tableau I - Performances comparées des méthodes théoriques pour la détermination de structures de complexes de métaux de transition suivant le type de liaison et le type de métal.

Type de liaison		Méthodes			
		HF	IC	MPn	DFT
Sc-Zn	Métal-CO	--	+	-	+
	Métal-R	-	+	+	+
	Métal-X	+	+	+	+
Y - Ag	Métal-CO	-	+	+	+
	Métal-R	+	+	+	+
La - Au	Métal-X	+	+	+	+

* Laboratoire de chimie quantique, UPR 139 du CNRS, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg. Tél. : 03.88.41.61.42. Fax : 03.88.61.20.85.

Tableau II - Performances comparées des méthodes théoriques pour la détermination des grandeurs énergétiques en réactivité des complexes de métaux de transition suivant le type de métal.

	Méthodes			
	HF	IC	MPn	DFT
Sc - Zn	-	+	+	+
Y - Ag La - Au	variable	+	+	+

Dans ces tableaux la dénomination HF regroupe les méthodes de type RHF ou UHF, où la fonction d'onde électronique est décrite par un seul déterminant, ce qui revient à négliger, en particulier pour les systèmes diamagnétiques, la corrélation des mouvements électroniques. Les autres méthodes (IC, MPn, ou DFT) visent à inclure le plus exactement possible cette corrélation électronique. Dans les méthodes d'interaction de configurations - classe IC - la fonction d'onde est décrite par une combinaison linéaire de déterminants (configurations), dont les coefficients sont optimisés via une méthode *variationnelle*. Ces configurations sont généralement obtenues à partir du déterminant HF par promotion d'un ou plusieurs électrons des orbitales moléculaires occupées vers les orbitales moléculaires vacantes. Un raffinement (méthodes de type MCSCF comme la méthode CASSCF) consiste à optimiser, au sein des différentes configurations et en même temps que les coefficients de ces configurations, les coefficients du développement des orbitales moléculaires en orbitales atomiques. Dans les méthodes MPn (c.a.d. MP2 et au-delà) la prise en compte de la corrélation électronique s'effectue par un traitement *perturbatif* (au second ordre pour MP2, au troisième ordre pour MP3, etc.) à partir du déterminant de la fonction d'onde HF. Les calculs correspondants sont faciles à mettre en œuvre. Dans la pratique, ils ne vont pas au-delà de MP4. Cependant le traitement perturbatif impose que le déterminant HF soit dominant dans la description de la fonction d'onde. Ce n'est pas toujours le cas, notamment en chimie de coordination où l'on rencontre beaucoup plus souvent qu'en chimie organique des phénomènes de quasi-dégénérescence d'états. Un autre groupe de méthodes existe mais n'est pas encore utilisé de façon courante

et de ce fait n'a pas été inclus dans les tableaux. Ces méthodes, dites « Coupled Clusters » (comme les méthodes CCSD ou CCSD(T)), sont considérées comme étant actuellement les plus précises. Elles sont cependant très coûteuses en calcul. Par ailleurs, comme les méthodes perturbacionnelles, elles requièrent qu'une configuration (généralement le déterminant HF) soit dominante dans la fonction d'onde. Enfin les méthodes DFT sont caractérisées par un grand choix de fonctionnelles d'échange-corrélation et de corrections fonctionnelles du gradient de la densité. Une description plus détaillée des différentes méthodes n'est pas possible dans le cadre de cette synthèse de la table ronde. Nous renvoyons le lecteur intéressé à des mises au point écrites à l'intention des expérimentateurs [1-4].

La variété des méthodes citées ci-dessus reflète l'importance des développements les plus récents tant au niveau théorique qu'au niveau algorithmique (logiciels). Il faut souligner que la conjugaison de ces développements avec l'accroissement des puissances de calcul des machines permet des études théoriques de plus en plus précises et sur des systèmes relativement étendus. Cette précision est notamment obtenue par l'inclusion quasi systématique des effets de corrélation électronique.

De ce point de vue, les méthodes de fonctionnelles de la densité semblent maintenant offrir, pour la plupart des complexes de métaux de transition (voir les tableaux), une description cohérente et fiable des géométries moléculaires et des grandeurs énergétiques associées [5-7]. Cependant, ceci n'est vrai que pour les méthodes dites non locales dans lesquelles des fonctionnelles de la densité et du gradient de la densité sont utilisées. Il existe cependant un certain nombre de problèmes pour lesquels une méthode de type IC est pratiquement incontournable : détermination de spectres UV-visible, réactivité photochimique par exemple (*vide infra*).

La discussion s'est alors engagée sur certaines tendances fortes qui émergent dans les approches théoriques en chimie de coordination. Elles se caractérisent par un souci d'adéquation plus grand des systèmes modèles théoriques aux systèmes expérimentaux ainsi que par l'appel à des méthodes plus ou moins « hybrides ». Les derniers développements méthodologiques portent par exemple sur la combinaison dans un même calcul d'une approche quantique pour décrire les effets électroniques dus au « cœur » du système moléculaire et d'une approche de type mécanique moléculaire pour décrire les effets dus à la « périphérie » (en particulier les effets stériques de ligands encombrants) [8]. Dans le même ordre d'idée, les effets de solvants commencent à être traités, notamment à l'aide de méthodes de continuum diélectriques : dans ces méthodes [9] le système est « immergé » dans une cavité (dont la forme est à définir) du solvant décrit comme un milieu continu de constante diélectrique donnée. Le moment dipolaire du système est modifié par l'interaction avec le solvant et le calcul prend en compte cette modification dans le calcul de l'énergie de solvation. Dans certains cas la première couche de solvation peut être traitée de façon explicite [10]. Il faut souligner qu'on n'a encore que peu de recul pour juger de la pertinence et du succès de telles approches. Des études supplémentaires sont encore nécessaires pour les valider définitivement. Toujours dans le souci d'une interaction plus grande

avec l'expérience, la combinaison des calculs quantiques conventionnels avec la méthode de Car-Parinello (qui est une méthode [11] basée sur une approche DFT incluant les effets dynamiques) semble donner des résultats relativement prometteurs. Dans cette combinaison [12] le chemin de réaction est d'abord déterminé par des calculs quantiques. Il est ensuite pris comme une contrainte pour l'exploration dynamique par la méthode Car-Parinello. Cette approche a pour avantage de restreindre les calculs dynamiques, qui sont coûteux, aux seules régions de la surface de potentiel significatives du point de vue de la réactivité.

Des questions plus spécifiques sont venues de l'assistance. Comment modéliser le solide et quel est l'impact des méthodes quantiques dans ce domaine ? Peut-on décrire les effets d'empilement cristallin ? En chimie du solide, les méthodes semi-empiriques de type Hückel étendu liaisons fortes sont encore très utilisées (notamment pour des systèmes où la maille élémentaire comprend un grand nombre d'atomes) [13]. Cependant l'utilisation de codes *ab-initio* se développe. Le programme CRYSTAL-92, de type HF, était limité de ce fait aux systèmes semi-conducteurs ou isolants [14a]. La nouvelle version [14b], CRYSTAL-95, inclut aussi une composante DFT, ce qui permet d'aborder des problèmes où les effets de corrélation doivent être pris en compte. D'autres programmes DFT sont également disponibles [15]. Le programme TB-LMTO-ASA [15a] peut être considéré comme étant l'analogue des programmes X α de la chimie moléculaire et est utilisé dans cet esprit [16]. Les effets de l'environnement cristallin sur une molécule (notamment la création de défauts) peuvent être modélisés à divers niveaux d'approche *ab-initio* où l'environnement est décrit par des potentiels modèles [17]. Par contre, la description des effets d'empilement cristallin proprement dits n'est pas possible - dans l'état actuel des méthodologies - par les méthodes de la chimie quantique. En effet les liaisons impliquées dans ces effets sont des liaisons de Van der Waals. Leur description nécessite l'inclusion de la corrélation électronique dans les calculs, ce qui, compte tenu de la taille des systèmes à traiter, est impossible actuellement. Les traitements actuels sont basés sur des méthodes empiriques dont l'esprit est proche des calculs de mécanique moléculaire [18].

L'aptitude des méthodes *ab-initio* à rendre compte de certaines spectroscopies en chimie des métaux de transition a également été évoquée : il s'agit d'un problème très difficile au niveau théorique comme au niveau calculatoire, qui fait encore l'objet de nombreuses études systématiques. Ainsi on sait que pour obtenir des résultats fiables en spectroscopie UV-visible des métaux de transition, il faut des calculs de type multiconfigurationnel : la détermination des énergies des différents états électroniques se fait par des calculs d'interaction de configurations ou de perturbation basés sur une fonction d'onde de référence elle-même issue d'un calcul CASSCF [19]. En ce qui concerne la RMN, plusieurs méthodes existent pour calculer les constantes de couplage spin-spin et les déplacements chimiques (méthodes IGLO, GIAO à différents niveaux de théorie, par ex. HF, MP2, voire CCSD, ou DFT) [20]. Leur mise en œuvre est relativement délicate, notamment avec les méthodes *ab-initio* lorsqu'on veut inclure la corrélation électronique. Des alternatives utilisant la méthodologie DFT sont apparues récemment [21]. Dans tous les cas, les tendances au

sein d'une série de composés semblent relativement bien reproduites, que ce soit pour les déplacements chimiques ou les constantes de couplage [21, 22]. Par contre l'accord expérience/théorie paraît plus difficile à obtenir pour les valeurs absolues correspondantes. Il n'y pas encore suffisamment de résultats de calculs pour pouvoir porter un jugement plus définitif sur la performance des approches théoriques dans ce domaine. En spectroscopie IR, la comparaison des spectres expérimentaux et des meilleurs spectres théoriques calculés fait encore apparaître des erreurs pouvant aller jusqu'à 50 cm⁻¹ [7]. On rencontre ici des problèmes de même nature que ceux rencontrés pour la détermination des géométries.

Remerciements

L'auteur remercie M. Bénard, H. Chermette, J.-P. Daudey, O. Eisenstein, J.-F. Halet, Ph. Maître, Ph. Sautet et F. Volatron pour les discussions et échanges à propos de cette table ronde. Il endosse toute responsabilité pour les jugements portés dans cet article et pour toute déformation ou mauvaise compréhension des propos tenus par ses interlocuteurs.

Abréviations

CASSCF : Complete Active Space Self Consistent Field, ou champ autocohérent avec un espace complet d'orbitales actives ;
 CCSD : Coupled Cluster (method) with Single and Double (excitations) included ou : méthode des clusters couplés avec des excitations simples, ou doubles ;
 CCSD(T) : idem avec « and non-iterative inclusion of Triple excitations » ou : avec inclusion non-itérative d'excitations triples ;
 DFT : Density Functional Theory ou : théorie de la fonctionnelle de la densité ;
 GIAO : Gauge invariant atomic orbitals ; orbitales atomiques invariante de jauge ;
 HF : Hartree Fock ;
 IC : Interaction de Configuration ;
 IGLO: Individual Gauge for Localized Orbitals ou : Jauge individuelle pour orbitales localisées ;
 MCSCF : Multiconfigurational Self Consistent Field, ou : champ autocohérent multiconfigurationnel ;
 MPn : Méthodes Perturbationnelles à l'ordre n ;
 RHF : Restricted Hartree-Fock ou Hartree Fock Restreint (non dépendant du spin) ;
 SCF : Self Consistent Field ou champ autocohérent ;
 TB-LMTO-ASA: Tight Binding-Linear Muffin Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation ;
 UHF : Unrestricted Hartree-Fock ou : Hartree Fock non restreint (dépendant du spin) ;

Références

[1] Bigot B., Volatron F., *L'Actualité Chimique*, **1984**, p. 43.
 [2] Ohanessian G., Maître P., Hiberty P. C., *L'Actualité Chimique*, **1989**, p. 33.
 [3] Simons J., *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, p. 1017.
 [4] Rivail J. L. dans *Éléments de Chimie Quantique à l'usage des Chimistes*, 2^e édition, chapitres 12 et 13, InterEditions/CNRS Editions, Paris, **1994**.
 [5] Guest M.F., *Symposium on Advances in Computational Inorganic Chemistry, 212th ACS National Meeting, Orlando, Florida, 1996*.

[6] Ricca A., Bauschlicher Jr. C. W., *Theoret. Chim. Acta*, **1995**, *92*, p. 123.
 [7] Jonas V., Thiel W., *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, p. 3636.
 [8] a) Maseras F., Morokuma K., *J. Comput. Chem.*, **1995**, *16*, p. 1170. b) Matsubara T., Maseras F., Koga N., Morokuma K., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 2573. c) Ujaque G., Maseras F., Lledós A., *Theoret. Chim. Acta*, **1996**, *94*, p. 67.
 [9] Tomasi J., Persico M., *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, p. 2027 et références incluses b) Rivail J. L., Rinaldi D., *Chem. Phys.*, **1976**, *18*, p. 233. c) Rivail J. L., Terryn B., Rinaldi D., Ruiz-Lopez M. F., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1985**, *120*, p. 387.
 [10] Siegbahn P. E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 5409. b) Siegbahn P. E. M., Crabtree R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 4442.
 [11] a) Car R., Parinello M., *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, *55*, p. 2471. b) Pour une application stricte de cette méthode en chimie organométallique, voir : Meier R. J., van Doremaele G. H. J., Iarlori S., Buda F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 7274.
 [12] a) Margl P., Ziegler T., Blöchl P. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 12625. b) Margl P., Ziegler T., Blöchl P. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 5412. c) Margl P., Lohrenz J. C. W., Ziegler T., Blöchl P. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 4434.
 [13] a) Canadell E., Whangbo M.-H., *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, p. 965. b) Burdett J. K., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 13963 et références incluses.
 [14] a) Pisani C., Dovesi R., Roetti C., *Hartree-Fock Ab initio Treatment of Crystalline Solids*, Verlag Chemie, Berlin, **1988**. b) Dovesi R., Saunders V. R., Roetti C., Causà M., Harrison N. M., Orlando R., Aprà E. *Crystal-95 User's Manual*, University of Torino (Italy), **1996**.
 [15] a) programme TB-LMTO-ASA, version 4.7, Krier G., Jepsen O., Burkhardt A., Andersen O. K., **1995** ; pour la description de la méthode, voir : Andersen O. K., *Phys. Rev B.*, **1975**, *12*, p. 3060. b) programme Wien 95, Blaha P., Schwarz K., Dufek P., Augustyn R., Technical University of Vienna **1995** ; pour la méthode, voir : Sorantini P. I., Trickey S. B., *Comput. Phys. Commun.*, **1990**, *59*, p. 399. c) programme ADF-BAND version 0.4, te Velde G., Wiesenecker G., Philipsen P., Baerends E. J., Vrije Universiteit Amsterdam, **1994** ; pour la description de la méthode, voir : te Velde, G. Baerends E. J., *J. Comp. Phys.*, **1992**, *99*, p. 84.
 [16] Burdett J. K., Sevov S., *Inorg. Chem.*, **1993**, *33*, p. 3857.
 [17] a) Seijo L., Barandiaran Z., Huzinaga S., *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, p. 2132. a) Barandiaran Z., Seijo L., Huzinaga S., *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, p. 5843.
 [18] a) Braga D., Grepioni F., *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, p. 51. b) Braga D., Grepioni F., Sabatino P., Gavezzotti A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, p. 1185. c) Braga D., Grepioni F., Tedesco E., Orpen A.G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, p. 1215 et références incluses.
 [19] a) Finger K., Daniel C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 12322. b) Heitz M.-C., Daniel C., *Chem. Phys. Letters*, **1995**, *246*, p. 488 et références incluses. c) Persson B.J., Roos B.O., Pierloot K., *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, p. 6810.
 [20] Pour des articles incluant une revue de ces différentes méthodes voir par exemple : a) Gauss J., Stanton J. F., *J. Chem. Phys.*, **1996**, *102*, p. 251. b) Sulzbach H. M., Schleyer P. v. R., Schaefer III H. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 3967.
 [21] a) Ruiz-Morales Y., Schreckenbach G., Ziegler T., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 3359. b) Dickson R. M., Ziegler T., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 5286.
 [22] Berger S., Bock W., Frenking G., Jonas V., Müller F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 3820.