Chapitre II : Aspects Théorique et Méthodologique

II-1-Introduction :

Les trois méthodes de la modélisation moléculaire peuvent être rangées en trois catégories Les méthodes quantiques, La mécanique moléculaire, La dynamique moléculaire [2].

Ces méthodes peuvent être relativement simples et utilisables rapidement ou au contraire elles peuvent être extrêmement complexes et demande des centaines d'heures de temps d'ordinateur, même sur un super-ordinateur. En plus, ces méthodes utilisent souvent des moyens infographiques très sophistiqués qui facilitent grandement la transformation des quantités impressionnantes de nombres en quelques représentations graphiques facilement interprétables [1].

II-2- La chimie Théorique :

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [**3**]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [**4]**

II-3- Equation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps :

La description quantique non-relativiste d'un système cristallin ou moléculaire est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte « équation à plusieurs corps » qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. En mécanique quantique, le traitement de ce problème à N corps consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger établit en 1925 [5]. Lorsque cette équation dépend du temps, elle s'écrit comme sui

$$\widehat{H}_{T\Psi}(\{\overrightarrow{R_I}\},\{\vec{r_i}\},t) = i\frac{\partial\Psi(\{\vec{R}_I\},\{\vec{r}_i\},t)}{\partial t} \quad \text{..... (1)}$$

Dens laquelle : $\widehat{H}_T$ représente l'opérateur hamiltonien a plusieurs corps la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{R}_I\},\{\vec{r}_i\},t)$ est une fonction de toutes les coordonnées et électroniques et du

Temps.$\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques respectivement.

Dans le cas des processus stationnaires .l'équation de Schrodinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$\hat{H}_T\Psi(\{\vec{R}_I\},\{\vec{r}_i\})=E_\Psi(\{\vec{R}_I\},\{\vec{r}_i\}) \quad \text{..... (2)}$$

Ou E représente lénergie du systéme décrite par $\Psi(\{\vec{R}_I\},\{\vec{r}_i\})$.

Dans cette équation(2),l opérateur hamiltonien total ,$\hat{H}_T$ associé a un systéme possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux et M électrons) et la somme de l opérateur énergie cinétique total,$\hat{H}_T$, et de l opérateur décrivant l ensemble des interactions colombiennes .$\hat{V}_T$:

$$\hat{H}_T=\hat{T}_T+\hat{V}_T \quad \text{..... (3)}$$

$$\hat{H}_T=\hat{T}_n+\hat{T}_e+\hat{V}_{n-e}+\hat{V}_{n-n}+\hat{V}_{e-e} \quad \text{.....(4)}$$

Dans laquelle les termes $\hat{T}_n,\hat{T}_e,\hat{V}_{n-e},\hat{V}_{n-n}$ *et* $\hat{V}_{e-e}$ correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$\hat{T}_n=-\frac{\hbar^2}{2}\sum_I\frac{\nabla^2_{\vec{R}_I}}{M_n}$: *Energie cinétique des N noyaux de masse* M_n

$\hat{T}_e=-\frac{\hbar^2}{2}\sum_i\frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e}$: *Energie cinétique des M électrons de masse* m_e

$\hat{V}_{n-e}=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2Z_j}{\left|\vec{R}_i-\vec{r}_j\right|}$: *Interaction coulombienne entre noyau – électron*

$\hat{V}_{n-n}=\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2Z_iZ_j}{\left|\vec{R}_i-\vec{R}_j\right|}$: *Interaction coulombienne répulsive noyau – noyau*

$\hat{V}_{e-e}=\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|}$: *Interaction coulombienne répulsive électron – électron*

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_I \frac{\nabla^2_{\vec{R}_I}}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{r}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2 Z_i Z_j}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} \quad \text{.....(5)}$$

Avec :

$\nabla_{\vec{R}_I} = \left(\frac{\partial}{\partial X_I}, \frac{\partial}{\partial Y_I}, \frac{\partial}{\partial Z_I}\right)$ est l'opérateur gradient de la position du noyau, cette position est $\vec{R}_I = (X_I, Y_I, Z_I)$

$\nabla_{\vec{r}_i} = \left(\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i}\right)$ est l'opérateur gradient de la position de l'électron, cette position est $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$

II -3-1- Méthodes semi-empiriques :

L'hamiltonien d'un système à N corps est composé de deux termes : un pour l'énergie cinétique des corps et un potentiel pour décrire les interactions entre les particules.

Dans les méthodes empiriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire), l'idée directrice est d'établir, par le choix des fonctions énergétiques et des paramètres qu'elles contiennent, un modèle mathématique, le « champ de force », qui représente aussi bien que possible les variations de l'énergie potentielle avec la géométrie moléculaire [6,7]:

CNDO: Complete Neglect of Differential Overlap [8,9]: Elles négligent complètement les intégrales des répulsions entre atomes non chimiquement liés.

INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap [10,11]: les approximations introduites sont presque les mêmes que celles de CNDO, sauf par l'estimation des intégrales biélectroniques.

MINDO: Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap [10,11]: les integrales

Biélectroniques à deux centres sont estimées selon l'approximation d'Ono.

II -3- 2 Mé thodes Ab-initio :

La chimie quantique consiste à déterminer les différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de 1a mécanique quantique.

L'équation principale dans la mécanique quantique des états stationnaires est l'équation de

Schrödinger qui s'écrit : $\mathbf{H\Psi = E\Psi}$

Les calculs ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Le point de départ de tous les développements de ces méthodes est l'équation de Schrödinger. **[12]**

II -4- Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par Lewellyn Thomas (1903-1992) [13] et Enrico Fermi (1901-1954)[14]en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque $h3$ de volume [15].

Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique d^3r il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au mouvement de Fermi pf [16] :

(4/3) πp_f^3(r)……..(6)

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne

$$\mathbf{n\ (r)=\frac{8\pi}{3h^3}p_f^3(r)\ldots\ldots\ldots\ (7)}$$

La résolution de cette équation pour pf et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int n^{5/3}(r)d^3r \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(8)$$

De cette manière, il leur a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau– électron et électron–électron qui peuvent eux aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int n^{5/3}(r)d^3r + \int V_{ext}(r)n(r)dr + \frac{1}{2}\int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}drdr' \quad \text{.....(9)}$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange d'un atome, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle d'échange énergétique fut ajoutée par Paul Dirac (1902-1984) en 1930 [17]. Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl von Weizsäcker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique [18]

$$T_W[n] = \frac{1}{8}\frac{\hbar^2}{m}\int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)}\,dr \quad \text{.....(10)}$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques **[19]** mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire **[20].**

L'objectif de la DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction dépendante d'une fonction) permettant de relier la densité et l'énergie. Les premières bases de la DFT déterminant la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique ont été établies en 1964 par Hohenberg et Kohn **[21]**.Vient ensuite Kohn et Sham **[22]** pour rendre possible l'application de la DFT en chimie quantique.

II -4- 1 historique :

Le premier pas vers une bonne description des propriétés physiques de l'état solide fut la découverte au début du XXieme siècle, par la diffraction de rayons X. Celle-ci a permis ensuite d'analyser les positions atomiques dans les cristaux. Depuis, des techniques expérimentales de plus en plus sophistiquées ont facilite l'observation des phases solides des éléments.en Parallèles a ces avancées expérimentales, ont été développées des théories permettant une bonne description des phases solides et de leur structure électronique comme les modelés de calculs ab initio qui sont directement issus de l'équations de Schrödinger et qui permettent d'avoir un accès a toutes les propriétés physico-chimiques du système. Ces modèles font intervenir seulement les paramétrés physiques fondamentaux et ne contient aucun paramètre empirique [23].

II -4- 2- Approximations utilisées en DFT

II -4- 2- 1 Fonctionnelles d'échange-corrélation

a) Approximation de la densité locale LDA :

Les réussites de la théorie de la fonctionnelle de la densité reposent sur le fait que l'énergie d'échange-corrélation peut être corrigée en utilisant la fonctionnelle exacte pour un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\,\varepsilon_{xc}(\rho(r))\,dr \quad \text{.....(11)}$$

Le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de la densité $\rho(r)$. De plus, $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad \text{.....(12)}$$

L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons (terme d'échange de Dirac [24] symbolisé par S car reprise par Slater est connue exactement

$$\varepsilon_x{}^{S}(\rho(r)) = \frac{-3}{4}\left(\frac{3\rho(r)}{\pi}\right)^{1/3} \quad \text{.....(13)}$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho(r))$ ne peut être exprimée de manière exacte.

L'approximation de cette énergie est établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [25]. Elle est basée sur une interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisé par Ceperley et Alder [26] telle que :

$$\varepsilon_c(\rho(r)) = \frac{A}{2}\left[Ln\frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q}tan^{-1}\frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)}\left(Ln\frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q}tan^{-1}\frac{Q}{2x+b}\right)\right] \quad \text{..... (14)}$$

$$\begin{cases} x = \sqrt{\rho} \\ X(x) = x^2 + bx + c \\ Q = \sqrt{4c - b^2} \end{cases} \qquad \begin{cases} A = 0.0621814 \\ x_0 = 0.409286 \\ b = 13.0720 \\ c = 42.7198 \end{cases}$$

Par le concept de LDA il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par contre la LDA, présente quelques défauts : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de liaisons, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons [27].

b) Introduction du terme de spin :

La LSDA (Local Spin Densité A approximation) est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA la densité électronique se divisant en deux populations $\rho(\uparrow)$

Spin haut et $\rho(\downarrow)$ spin bas, l'énergie sera alors :

La LSDA (Local Spin Density Approximation)est l introduction de la notion de spin dans l approximation de la LDA . la densité électronique se divisant en deux populations $\rho(\uparrow)$ spin haut et $\rho(\downarrow)$ spin bas, l énergie sera alors :

$$E_{xc}^{LSDA}\left[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}\right]=\int \varepsilon_{xc}^{hom}\left(\rho_{\uparrow}(r),\rho_{\downarrow}(r)\right)\rho(r)\,d^{3}r \quad \text{..... (15)}$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA [28]

II-4 -2-2- Les Fonctionnelles meta-GG

Dans le but d'améliorer les performances de la GGA, les fonctionnelles d'échange corrélation méta-GGA (m GGA) [29,30] prennent en compte la densité d'énergie cinétique orbitalaire des orbitales de Kohn-Sham occupés,$\tau_{\sigma}(\overrightarrow{r})$,qui s écrit comme suite :

$$\tau_{\sigma}(\vec{r})=\frac{1}{2}\sum_{i}^{occ}\left|\frac{\nabla\varphi_{i\sigma}(\vec{r})}{m_{e}}\right|^{2} \quad \text{..... (16)}$$

En plus de la dépendance sur le gradient de la densité déjà incluse dans la GGA. La partie échange dans ce cas s'écrit comme suit :

$$E_x^{mGGA} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int f(\rho, \nabla\rho, \tau)\rho^{4/3}(\vec{r})\,d\vec{r} \quad \text{..... (17)}$$

Les fonctionnelles meta-GGA permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires. En effet, ces fonctionnelles abaissent les ordres de grandeur des erreurs relatives commises sur le calcul des énergies d'atomisation, qui sont de l'ordre de 2 à 3% [31,32]

II-4 -2-3- Fonctionnelle hybride méta-GGA: MPWB1K

La fonctionnelle MPWB1K, mise au point en 2004 par Zhao et Truhlar [33]. Elle appartient à des fonctionnelles de seconde génération dites méta-GGA et metahybride-GGA développées autour de formulations du terme d'échange corrélation explicitement dépendant de la densité d'énergie cinétique τ des électrons. Ces développements ont permis d'améliorer en partie les déficiences évoquées dans la description des forces de dispersion. Plus précisément, la fonctionnelle MPWB1K est basée sur une fonctionnelle d'échange de Perdrew et Wang (mPW) [34] modifiée et sur la fonctionnelle de corrélation de Becke (B95) [35]. Les résultats montrent [33] que la méthode MPWB1K donne de bons résultats pour la thermochimie, la cinétique thermochimique, la liaison hydrogène, pour les interactions faibles, et elle donne une excellente géométrie.

II-4 -2-4- Bases utilisées dans les calculs.

Après avoir présenté l'essentiel des approches entreprises pour la construction du terme d'échange corrélation, il nous a semblé nécessaire de compléter notre étude en présentant les types de bases utilisées dans les calculs.

- Les orbitales atomiques les plus utilisées sont :
- Les orbitales de type Slater ou STO [36]
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO [37]
- Les orbitales de type Slater s'écrivent en coordonnées sphériques sous la forme

$$\chi^{STO}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)\, r^{n-1} e^{-\xi r} \quad \text{..... (18)}$$

N étant le facteur de normalisation, ***n***, ***l*** et ***m*** sont les nombres quantiques, ***ξ*** est

l'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbitale, ***l ,m ,Y*** sont les harmoniques sphériques décrivant la partie angulaire de la fonction. Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec ***r*** de type exponentiel, les fonctions de type Slater présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO.

Le second type de bases, sont les fonctions Gaussiennes (GTO) proposées par Boys [38] et s'écrivent sous forme :

$$g(a,\vec{r}) = Cx^n y^l z^m exp(-ar^2) \quad \text{..... (19)}$$

Les fonctions Gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs ab-initio. Cela peut être justifié par le fait que le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C. Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.
Ces dernières diffèrent par le nombre des fonctions contractées et les coefficients de contraction. On appelle une fonction gaussienne contractée (CGTO) une combinaison linéaire de gaussienne primitives (PGTO) de forme :

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^{k} d_\lambda g_{\lambda PGTO} \quad \text{..... (20)}$$

d λ étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive ***g,λ*** ,***k*** est le degré de contraction.

II-5 –Conclusion :

Les méthodes DFT souffrent cependant d'un manque de procédures systématiques qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires calculées, ce qui n'est pas le cas avec les calculs ab initio pour lesquels il est à priori possible d'augmenter la qualité des résultats en augmentant le niveau de calculs ou la qualité de la base de fonctions.

Il a été vu que ces deux méthodes peuvent parfois être utilisées conjointement, et il ne serait pas si surprenant que dans un futur proche, ces deux théories donnent naissance à une nouvelle théorie mixte dans laquelle la fonctionnelle d'énergie serait orbitalairement dépendante et non plus densité-dépendante [39].

Références bibliographiques

[1] D. Liotta, Advances in Molecular Modeling,1, Ed. JAI Press, 1988.

[2] J. Debord, Introduction à la modélisation moléculaire, 37-41, 2004.

[3] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 542. et Fermi E. Fermi, Z. Phys. 48 ,73, 1928 .

[4] W.KohnetL.J.Sham,Phys.Rev. 140, A1133, 1965.

[5] E. Schrodinger, Ann. Phys. 79,361, 1926.

[6] H. Dugas, Thèse Doctorat, Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects Théoriques et 99 pratiques, pratiques, quatrième édition, Lib, Université, Montréal ,1996.

[7] D. Liotta , Advances in Molecular Modeling, Ed, JAI Press, 1988.

[8] R. P. Feynman, Caltech Engineering and Science, 22,1960.

[9] G. Mie, Ann. Phys. (Leibzig), 25,377, 1908 .

[10] K. von Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, Phys. Rev. Lett. 45, 494,1980.

[11] T. Bhuvana , C. Subramaniam , T. Pradeep, G. U. Kulkarni, J. Phys. Chem. C, 113/17, 7038, 2009.

[12] S.Fatima , Thèse Doctorat, Contribution à l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés physiques de ZnO calculs ab-initio ,2010 .

[13] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23, 542-548, 1927.

[15] G.Robert ,Parr et Weitao Yang, op. cit., 47 .

[16] H.Norman , March, op. cit, 24.

[17] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26, 376-385 ,1930.

[18] C.F. von Weizsacker, Z. Phys. 96, 431, 1935.

[19] R.P. Feynman, N. Metropolis et E. Teller, Phys. Rev., 75, 1561-1573, 1949.

[20] E. Teller, Rev. Mod. Phys. 34,627-630,1962.

[21] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864, 1964.

[22] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A140 1133, 1965.

[23] K. Hummer, Phys. Status Solidi 56, 249 ,1973.

[24] P. A. M, Dirac. Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 376 ,1930 .

[25] S .J ,Vosko. Wilk. L. Can. Nusair, J. Phys. 58, 1200,1980.

[26] D.M. Ceperley. and Alder. B. J., Phys. Rev. Lett. 45, 566, 1980.

[27] P .A. Cazade. thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 2008.

[28] Betranhandy, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, 2005.

[29] M. Filatov et W. Thiel, Phys. Rev. A 57, 189,1998.

[30] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan et P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82, 2544 ,1999 .

[31] C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 112, 2643 ,2000.

[32] S. Kurh, J.P. Perdew, P. Blaha, Int. J. Quant. Chem. 75,889, 1999.

[33] Y. Zhao and D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A, 108, 6908, 2004.

[34] C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. , 108 ,664, 1998.

[35] A. D. Becke, J. Chem. Phys, 104, 1040, 1996.

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

[37] A. D. Becke, Phys. Rev. A. 38, 3098, 1988.

[38] S. F.Boys, Roy. Proc. Soc. A200, 542,1950.

[39] R.G. Parr, Yan, W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, University Press, Oxford, 1989.