

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

N° ordre:.....
Série:.....

THÈSE

présentée par

ANAK Berkahem

pour obtenir

**Le diplôme de Doctorat en Sciences
Option : Chimie Théorique**

THÈME

**Etude des propriétés magnétiques des agrégats de
platine et d'argent**

soutenue le 01/07/2013 *Devant la commission d'Examen :*

Mr. Ali BOUDJADA	Prof. U.M.Constantine 1	Président
Mme. Leïla BENCHARIF	Prof. U.M.Constantine 1	Examineur
Mr. Franck RABILLOUD	Prof Université Lyon1-France	Examineur
Mr. Tahar BENLECHEB	M.C.A. U. Khenchela	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie des matériaux Constantine LCMC à l'Université Constantine1.

Je remercie sincèrement Monsieur **BOUDJADA Ali**, professeur à l'Université Mentouri Constantine1, d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

J'adresse mes respectueux remerciements Madame **BENCHARIF Leïla**, professeur à l'Université Constantine1 pour avoir accepté d'être membre de ce jury. Je la remercie pour sa présence, sa patience, sa disponibilité, sa gentillesse et son aide.

J'aimerais remercier Monsieur **RABILLOUD Franck**, professeur de l'Université Claude Bernard Lyon 1, pour avoir accepté d'être membre de ce jury. J'ai bénéficié au cours de mon stage, de vos connaissances dans le domaine des agrégats.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon rapporteur de thèse, à Monsieur **BENLECHEB Tahar**, maître de conférence à l'Université de Khenchela,. Merci pour ton aide, tes conseils qui ont permis de faire avancer le travail.

Bien sûr, je ne peux pas oublier Mr **BENCHARIF Mustapha**, professeur à l'Université Constantine1, mon vrai rapporteur pour sa patience et son intérêt à mes travaux, également pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Table des matières

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

Chapitre I

Méthodes de calculs théoriques

1- Introduction.....	5
2- La constante d'écran nucléaire.....	6
3-Le problème de dépendance de jauge.....	8
4- La méthode GIAO (Gauge Including Atomic Orbital).....	9
5. La méthode Hartree Fock.....	10
6. Les méthodes Post Hartree Fock.....	12
7. La théorie des perturbations	13
8. Les méthodes RHF, UHF et ROHF.....	13
9. Le comportement magnétique des matériaux.....	14
10. Les effets relativistes	14
11. Equation de Dirac.....	15
12.L'hamiltonien de Pauli.....	17
13 - L'hamiltonien ZORA	17
Références.....	18

Chapitre II

Généralités sur les agrégats

1. Les agrégats atomiques	20
2. Le platine	20
2.1. les complexes mononucléaires à base de platine.....	20
2.2. les complexes trinucéaires à base de platine.....	20
3. Le ligand carbonyle CO.....	23
4. Les agrégats d'argent.....	23
Références.....	25

Chapitre III

CALCUL EN METHODE DFT DES PARAMETRES DE RMN DE QUELQUES MOLECULES A BASE DE PLATINE

1. Introduction.....	27
2. Les complexes mononucléairesPt (XY) ₂ Z ₂ X =(Me, Ethyl, isopr, But, phénil) ,Y= (NH ₂ ,NH) et Z= (I, Cl).....	27
2.1 Optimisation de géométrie	27
2.2 Calcul du déplacement chimique en de RMN de ¹⁹⁵ Pt.....	30
2.2.3 Composé de référence K ₂ [PtCl ₆].....	30
2.2.4. RMN de ¹⁹⁵ Pt des complexes mononucléairesPt (XY) ₂ Z ₂ X =(Me, Ethyl, isoPr, But, phényl),Y= (NH ₂ ,NH) et Z= (I, Br,Cl et F).....	31
3. RMN du ¹⁹⁵ Pt des complexes à base triangulaire [Pt ₃ (μ(CO) (CO)) _n] ²⁻ (carbonyle de platine dianion,n=2,3,4,...,5)et(Pt ₃ (μ-CO) _{3-n} (μ-SO ₂) _n (PR ₃)).....	35
4. Conclusion	42
Références.....	43

Chapitre IV

Structures et propriétés d'agrégats d'argent purAg_n(n=2-9)

1. Introduction	45
2. Optimisation de géométrie.....	45
3. Propriétés énergétiques des agrégats d'argent Ag _n	46
3.1. L'énergie de liaison de Ag _n	46
3.2. Potentiel d'ionisation vertical (PIv).....	47
4. Le moment magnétique : Densité magnétique locale de spin	49
5. Spectres d'absorption UV-Visible.....	51
6. Analyse des excitations électroniques.....	56

7. Conclusion	60
Références.....	61
Conclusion générale.....	62
Annexe I.....	64
Annexe II.....	73
Résumé	89
Abstract.....	90
Résumé (en arabe).....	91

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La chimie des agrégats fait l'objet de nombreuses études, tenant compte de la multitude des articles publiés. Les agrégats sont définis comme un ensemble d'atomes ou de molécules (de quelques unités à plusieurs milliers d'unités), constituant des complexes métalliques qui présentent des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre l'atome isolé et le cristal. Une nouvelle démarche d'investigations est la compréhension de leurs structures électroniques et de leurs propriétés optiques et magnétiques en particulier. Par exemple, dans le cas des agrégats de Pt. Ces complexes sont caractérisés par des propriétés catalytiques, sans oublier leur intérêt potentiel dans le traitement des tumeurs en chimiothérapie et comme agents antimoraux.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés d'une part, à deux familles de clusters; la première correspond à des complexes mononucléaires, avec un seul atome de platine, de type $\text{Pt}(\text{XY})_2\text{Z}_2$ avec $\text{X} = \text{Me}, \text{Ethyl}, \text{isoPr}, \text{But}, \text{Phényl}$, $\text{Y} = \text{NH}_2, \text{NH}$ et $\text{Z} = \text{I}, \text{Cl}^-$; la deuxième série correspond à des clusters possédant trois atomes de platine formant une base triangulaire dont la formule générale est $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3]^{2-n}$ (avec $n = 1, 2, 3, 4$) et $(\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_{3-n}(\mu\text{-SO}_2)_n(\text{PR}_3))$. Au cours de cette étude, nous avons mis en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité dans la formulation relativiste avec le code ADF. Comme première étape, nous nous sommes intéressés aux problèmes d'optimisation de la géométrie moléculaire. Dans une deuxième étape, nous avons utilisé différentes bases et différentes fonctionnelles pour aboutir aux calculs des grandeurs magnétiques, notamment le déplacement chimique dans le cadre de la méthode GIAO. Notre objectif principal est de pouvoir juger de la validité de la méthode de calcul employée dans le cadre relativiste en comparant les résultats trouvés dans le formalisme Pauli et dans le formalisme Zora avec les résultats obtenus expérimentalement.

D'autre part, nous avons travaillé sur les agrégats d'argent purs neutres Ag_n avec n variant de $n = 2$ jusqu'à $n = 9$ en phase gazeuse. Là aussi, notre objectif est de caractériser les structures les plus stables, d'en calculer les différentes propriétés structurales, optiques et magnétiques et de les comparer à ceux déjà connus dans la littérature. Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le logiciel Gaussian 09. Ce logiciel nous a semblé bien adapté à l'étude des petits et gros agrégats pour caractériser les différentes propriétés magnétiques, optiques.....

Le premier chapitre se compose de deux parties. Dans la première, sont décrites les différentes méthodes théoriques utilisées. Nous y abordons les méthodes basées sur le calcul des propriétés magnétiques tel que le déplacement chimique; nous y discutons également le problème de l'invariance de jauge et la méthode GIAO; nous y introduisons un aperçu sur l'approche relativiste des calculs de paramètres RMN, notamment l'équation de Dirac ainsi que les deux formalismes relativistes Pauli et Zora. représente des connaissances générales concernant les agrégats atomiques, en particulier les agrégats de platine et les agrégats d'argent qui constituent l'objectif principal de ce travail; en même temps, nous avons essayé d'aborder l'état de l'art de l'étude des agrégats dans un cadre théorique à partir de quelques travaux effectués par la communauté scientifique.

Le deuxième chapitre

représente des connaissances générales concernant les agrégats atomiques, en particulier les agrégats de platine et les agrégats d'argent qui constituent l'objectif principal de ce travail; en même temps, nous avons essayé d'aborder l'état de l'art de l'étude des agrégats dans un cadre théorique à partir de quelques travaux effectués par la communauté scientifique.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés aux calculs des déplacements chimiques δ du ^{195}Pt , en commençant d'abord par une optimisation de la géométrie de la série mononucléaire $\text{Pt}(\text{XY})_2\text{Z}_2$ avec $\text{X} = (\text{Me}, \text{Ethyl}, \text{isoPr}, \text{But}, \text{Phényl})$, $\text{Y} = (\text{NH}_2, \text{NH})$ et $\text{Z} = (\text{I}, \text{Cl})$ puis celle de la deuxième série des complexes trinucéaires correspondant aux clusters $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3]^{2-n}$ (dianions de carbonyle de platine avec n variant de 1 à 4) et aux clusters $(\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_{3-n}(\mu\text{-SO}_2)_n(\text{PR}_3))$. Pour chaque famille des complexes, nous exposons les résultats obtenus pour les constantes d'écran des trois contributions, la contribution paramagnétique σ_{P} , la contribution diamagnétique σ_{d} , et la contribution spin-orbite σ_{SO} dans le cas du formalisme Zora et celle de contact de fermi σ_{FC} dans le cas du formalisme Pauli. La constante d'écran totale σ_{tot} est égale à la somme de ces trois contributions. Le déplacement chimique δ est représenté par la constante d'écran totale σ_{tot} par rapport à la substance de référence tel que $\delta = \sigma_{\text{tot}} - \sigma_{\text{réf}}$. Les valeurs obtenues permettent de formuler une régression linéaire que nous proposons pour corrélérer les déplacements chimiques expérimentaux et théoriques.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des agrégats d'argent Ag_n ($n = 2$ jusqu'à 9). Après optimisation de la géométrie des isomères les plus stables choisis dans la littérature, nous présentons les résultats trouvés pour les huit agrégats étudiés, leurs potentiels d'ionisation, leurs énergies de la liaison en fonction de la taille du cluster et leurs moments magnétiques. L'étude des propriétés optiques calculées par la méthode TDDFT est réalisée pour chaque agrégat pur neutre en phase gazeuse. Les résultats obtenus pour les spectres d'absorption UV-visible sont présentés par rapport à leur évolution en fonction de la taille de l'agrégat. Afin de bien comprendre le phénomène d'excitation, nous introduisons également l'analyse effectuée sur les états excités en utilisant la différence des densités électroniques de l'état fondamental et des différentes transitions principales pour chacun des agrégats. L'aspect théorique de la TDDFT de ce travail sera présenté en annexe I. Pour l'annexe II il a consisté à un formalisme des équations de Hartree Fock Roothaan dans le cadre de la perturbation au première ordre, en tenant compte de la modification de base LCAO.

CHAPITRE I

Méthodes de calculs théoriques

1. Introduction

Les études de la théorie quantique de la RMN ont débuté par les travaux de Ramsy[1] en 1950. Cette théorie a motivé les expérimentateurs à développer des techniques pour mesurer le déplacement chimique. Actuellement, l'étude de la théorie de la RMN a la possibilité d'étudier les noyaux soit dans l'état liquide, soit dans l'état gaz ou solide. Les noyaux des métaux lourds couvrent une grande partie du tableau périodique, ce qui a conduit au développement de plusieurs méthodes de calculs adaptées aux calculs de leurs paramètres de RMN. L'évolution de la méthodologie pour les calculs relativistes de RMN commence d'abord à partir des travaux de Kaupp, Malkin, Malkina et de leurs équipes[2-4] (en méthode IGLO(Individual Gauge for Localized Orbital)), jusqu'à l'arrivée des publications de Ziegler et de son équipe[5-9] (en méthode GIAO(Gauge Including Atomic Orbital)). Les propriétés qui nous intéressent dans l'étude des clusters de platine proviennent de la compréhension et de la démarche utilisée dans la détermination des déplacements chimiques. Nous y avons accordé un intérêt particulier, particulièrement aux effets relativistes. Dans ce présent chapitre, nous présentons quelques définitions du formalisme utilisé pour l'étude théorique des déplacements chimiques.

2. La constante d'écran nucléaire

L'intérêt porté au déplacement chimique nécessite de comprendre précisément la notion de la constante d'écran.

Si on considère un noyau N possédant un spin nucléaire I situé dans un champ magnétique externe \vec{B}_0 , son spin est alors associé à un moment magnétique $\vec{\mu}_N$, et l'énergie d'interaction H entre \vec{B}_0 et $\vec{\mu}_N$ est :

$$H = -\vec{\mu}_N \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{B}_0 \dots \dots \dots (1)$$

où γ est la constante gyromagnétique du noyau.

D'après la théorie quantique, la projection du spin nucléaire \vec{I} le long d'une direction donnée est quantifiée. Si le choix est porté sur un champ magnétique externe \vec{B}_0 pris comme direction de quantification, l'énergie d'interaction est donnée par la relation suivante:

$$E = -\gamma \hbar m_I B_0 \dots \dots \dots (2)$$

avec m_I , nombre quantique magnétique.

La distinction entre les niveaux d'énergie, due au nombre quantique magnétique m_I est la différence d'énergie entre deux niveaux successifs :

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \dots \dots \dots (3)$$

La fréquence ν résultant d'une transition entre deux niveaux énergétiques voisins en présence d'un champ électromagnétique externe perpendiculaire B_0 est donnée par :

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \dots \dots \dots (4)$$

L'équation(4) est modifiée et la relation devient alors

$$\nu = \frac{\gamma(1 - \sigma) B_0}{2\pi} \dots \dots \dots (5)$$

où σ représente la constante d'écran.

La constante d'écran isotropique σ_{iso} est celle des noyaux qui se trouvent à l'état liquide ou gazeux. On notera que σ_{iso} représente l'écrantage chimique isotrope qui est défini comme la moyenne des valeurs propres du tenseur:

$$\sigma_{iso} = \langle \sigma_{zz} \rangle = \frac{(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})}{3} \dots \dots \dots (6)$$

$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ représentent les valeurs propres du tenseur.

On ne peut pas mesurer directement la constante d'écran absolue d'un noyau. On mesure σ par rapport à une substance de référence qui va permettre d'obtenir les valeurs de déplacement chimique δ par la relation:

$$\nu = \frac{(\nu - \nu_{ref})}{\nu_{ref}} = \frac{(\sigma_{iso,ref} - \sigma_{iso})}{(1 - \sigma_{iso,ref})} \dots \dots \dots (7)$$

où ν et ν_{ref} sont les fréquences de résonance.

Les déplacements chimiques correspondent à une valeur déterminée de la fréquence de résonance à champ magnétique fixe. La valeur du déplacement chimique du noyau à spin considéré est déterminée par l'environnement électronique qui est responsable de l'écrantage du champ magnétique.

3. Le problème de l'invariance de jauge

L'invariance de jauge, faisant apparaître un champ du potentiel-vecteur \vec{A} pour un champ magnétique \vec{B} , est indispensable pour expliquer plusieurs phénomènes à l'échelle quantique comme exprimé par l'équation de Pauli.

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge (\vec{r} - \vec{R}_0) \dots \dots \dots (8)$$

\vec{R}_0 : origine de jauge.

L'origine naturelle pour les atomes n'existe pas et le choix de l'origine de jauge se fait arbitrairement. L'invariance de jauge est limitée aux systèmes observables et non aux systèmes non observables, ce qui pose un problème dans la chimie quantique à la résolution de l'équation de Schrödinger. On peut noter également que les méthodes classiques quantiques ne fournissent aucun résultat d'invariances de jauge pour les propriétés magnétiques.

Plusieurs méthodes de calculs ont été développées sur le principe de l'invariance de jauge; parmi ces méthodes, nous citons:

- les méthodes **IGLO**[10,11] (Individual Gauge for Localized Orbitals) et **LORG**[12] (Localized Orbital/ Localized Origin) qui sont basées sur les différentes origines de jauge utilisées pour chaque orbitale moléculaire localisée, dans le but de réduire l'erreur rencontrée lorsque l'origine de jauge est loin de l'orbitale moléculaire considérée.

- la méthode **GIAO**[13-16] : un intérêt particulier est porté à cette méthode (Gauge Including Atomic Orbitals) dans laquelle l'origine de jauge est centrée sur les orbitales atomiques ; l'utilisation de cette méthode est importante dans les calculs des propriétés magnétiques, précisément dans le calcul de déplacements chimiques de l'atome de platine ($\delta^{195}\text{Pt}$).

4. La méthode GIAO (Gauge Including Atomic Orbitals)

En 1937, London[13] publie une méthode qui évite le problème de dépendance d'origine de jauge dans les calculs d'énergie des électrons dans un champ magnétique.

Cette méthode consiste à choisir des origines en incluant l'origine de jauge :

$$\vec{A}_i(\vec{r}) = \frac{ie}{2\hbar c} [(\vec{R}_i - \vec{R}_0) \wedge \vec{B}] \vec{r} \dots \dots \dots (9)$$

où \vec{R}_0 est l'origine de jauge et \vec{R}_i est le centre de la fonction de base φ_i .

La transformation de jauge implique que la fonction d'onde électronique ou l'hamiltonien monoélectronique soient modifiés. Deux possibilités donc pour interpréter cette méthode: la fonction d'onde reste inchangée ou l'hamiltonien est inchangé, mais introduit des facteurs de phase additionnels aux diverses fonctions d'onde. Dans la deuxième possibilité plus pratique, le facteur de jauge est introduit dans la description des fonctions de base $\{ |\chi_\mu\rangle \}$:

$$\chi_\mu(\vec{B}) = \exp \left\{ -\frac{ie}{2\hbar c} [\vec{B} \wedge (\vec{R}_\mu - \vec{R}_0)] \vec{r} \right\} \chi_\mu(0) \dots \dots \dots (10)$$

La méthode GIAO (ou OAIJ en français) donne la solution la plus efficace pour résoudre le problème d'invariance de jauge en fixant la jauge de façon idéale; cette option assure à la base utilisée une convergence rapide.

Depuis, GIAO est une méthode très largement utilisée dans les équations de déplacement chimique en fonction des dérivées de la matrice de densité (D) et de l'hamiltonien monoélectronique (\hat{h}):

$$\sigma_{ij}^k = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial B_{0i} \partial \mu_{kj}} \right] = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial^2 \hat{h}_{\mu\nu}}{\partial B_{0i} \partial \mu_{kj}} + \sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial B_{0i}} \frac{\partial \hat{h}_{\mu\nu}}{\partial \mu_{kj}} \dots \dots \dots (11)$$

Les fonctions de base dépendent du champ magnétique \vec{B} et les dérivées des intégrales mettent en jeu l'hamiltonien monoélectronique dans l'équation (11) incluant les dérivées de \tilde{h} .

$$\frac{\partial \langle \mu | h | \nu \rangle}{\partial B_{0i}} = \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial B_{0i}} \left| h \right| \nu \right\rangle + \left\langle \mu \left| \frac{\partial h}{\partial B_{0i}} \right| \nu \right\rangle + \left\langle \nu \left| h \right| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial B_{0i}} \right\rangle \dots \dots \dots (12)$$

London a utilisé la méthode GIAO pour la première fois pour introduire l'étude du diamagnétisme moléculaire[13]. A la fin des années cinquante, cette méthode a été développée par Hameka[14] dans les calculs SCF des déplacements chimiques pour les molécules diatomiques. Ditchfield[15] n'a cependant pas abouti car ses travaux ont été limités par le problème rencontré dans le traitement des intégrales de dérivations. L'utilisation de cette méthode mise en œuvre dans les années 90 grâce aux travaux de Pulay[17] qui donnent une solution plus efficace au problème de Jauge et son formalisme est alors introduit dans plusieurs codes de chimie quantique, par exemple l'ADF et Gaussian.

5- La méthode Hartree Fock

La théorie de Hartree-Fock (HF)[18] est fondée sur le modèle des particules indépendantes, l'hamiltonien polyélectronique est construit sur la base de l'hamiltonien monoélectronique (h_i).

$$h_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_j^{\frac{N}{2}} (2J_j(r_i) - K_j(r_i)) \dots \dots \dots (13)$$

La partie monoélectronique est définie par l'énergie cinétique et l'interaction électron-noyau, cette partie est nommée l'hamiltonien de cœur h_i^c ;

La deuxième partie définie par les éléments de la matrice biélectronique qui apparaissent, tient compte de la répulsion coulombienne (J_j) et de (K_j) appelé le terme d'échange

$$J_j(1)\phi_i(1) = \int \frac{\phi_j^*(2)\phi_j(2)}{r_{ij}} \phi_i(1) dr \dots \dots \dots (14)$$

$$K_j(1)\phi_i(1) = \int \frac{\phi_j^*(2)\phi_i(2)}{r_{ij}} \phi_j(1) dr \dots \dots \dots (15)$$

Dans l'équation (15), sont considérées les interactions de répulsion et d'échange qui introduisent une corrélation électronique entre électrons ayant des spins parallèles ; cela traduit que deux électrons ne peuvent pas se mouvoir indépendamment l'un de l'autre. Le problème majeur posé est alors la corrélation entre électrons à spins parallèles.

Le principe variationnel permet d'écrire:

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle \geq E_0 \dots \dots \dots (16)$$

E_0 est l'énergie exacte. Pour obtenir une meilleure fonction d'onde de type déterminant de Slater, il faut respecter la loi de normalisation $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient jusqu'à l'énergie minimale, ce qui revient à minimiser la quantité $\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle$.

La difficulté rencontrée est une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des "multiplicateurs de Lagrange" et qui conduit aux équations de Hartree Fock[20].

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right] \phi_i(1) = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \phi_j \dots \dots (17) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Les ε_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \dots \dots \dots (18)$$

$$J_j(1)\phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right\} \phi_i(1) \dots \dots \dots (19)$$

$$K_j(1)\phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \right\} \phi_j(1) \dots \dots \dots (20)$$

$h(1)$ est l'opérateur monoélectronique qui prend en considération l'opérateur cinétique "T" et le potentiel d'interaction avec les noyaux "A". Chaque électron subit un potentiel dû aux noyaux

et au champ moyen des autres électrons. A chaque électron est alors associée une équation mono-électronique similaire à l'équation de Schrödinger. Ce sont les équations Hartree-Fock:

$$F(1)\phi'_i = \epsilon_i \phi'_i \dots \dots \dots (21)$$

où F est l'opérateur de Fock donné par:

$$F(1) = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \dots \dots \dots (22)$$

La résolution de l'équation (21) avec l'opérateur $(h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)])$ donne un nouveau jeu de fonctions ϕ_i qui permet de calculer un nouvel opérateur et ainsi de suite jusqu'à la convergence, conduisant à un processus auto-cohérent (ou self-consistent).

6- Les méthodes Post Hartree-Fock

Les méthodes Post Hartree Fock tiennent compte de la corrélation électronique. On définit l'énergie de corrélation[21] comme étant la différence entre l'énergie de Hartree Fock calculée et l'énergie exacte non relativiste :

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \dots \dots \dots (23)$$

L'intérêt potentiel de cette méthode est la détermination précise de l'énergie ainsi que les coûts de calculs ne sont pas raisonnables dans le domaine de la chimie quantique.

7- La théorie de perturbation

La théorie de perturbation de Møller-Plesset[22], généralement notée MPn où n est l'ordre de perturbation variant entre 2 et 6, est fondée sur la théorie de perturbation élaborée en 1934 [23]. Elle apporte une amélioration à la méthode Hartree Fock et tient compte des effets de corrélation électronique.

$$H = H_0 + V \dots \dots \dots (24)$$

H_0 est un hamiltonien non perturbé.

V est l'opérateur de perturbation.

Dans cette théorie à l'ordre n(MPn), l'expression de l'opérateur hamiltonien non perturbé est donnée par:

$$H_0 = \sum_i^N F(i) \dots \dots \dots (25)$$

F(i) est l'opérateur de Fock et N est le nombre de fonctions de base.

Si on prend la théorie de perturbation de Møller-Plesset au second ordre ou MP₂, on trouve

$$E^{MP2} = E_{(0)} + E^{(2)} \dots \dots \dots (26)$$

avec : $E_{(0)} = E_{HF}$ qui est l'énergie de Hartree-Fock

et $E^{(2)}$: la correction de second ordre donnée par la relation suivante:

$$\text{avec } E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(1)} \rangle = \sum_{\alpha \neq 0} \frac{|\langle 0 | V | \alpha \rangle|^2}{(E_0^{(0)} - E_1^0)} \dots \dots \dots (27)$$

Cette théorie tient compte de l'énergie de corrélation.

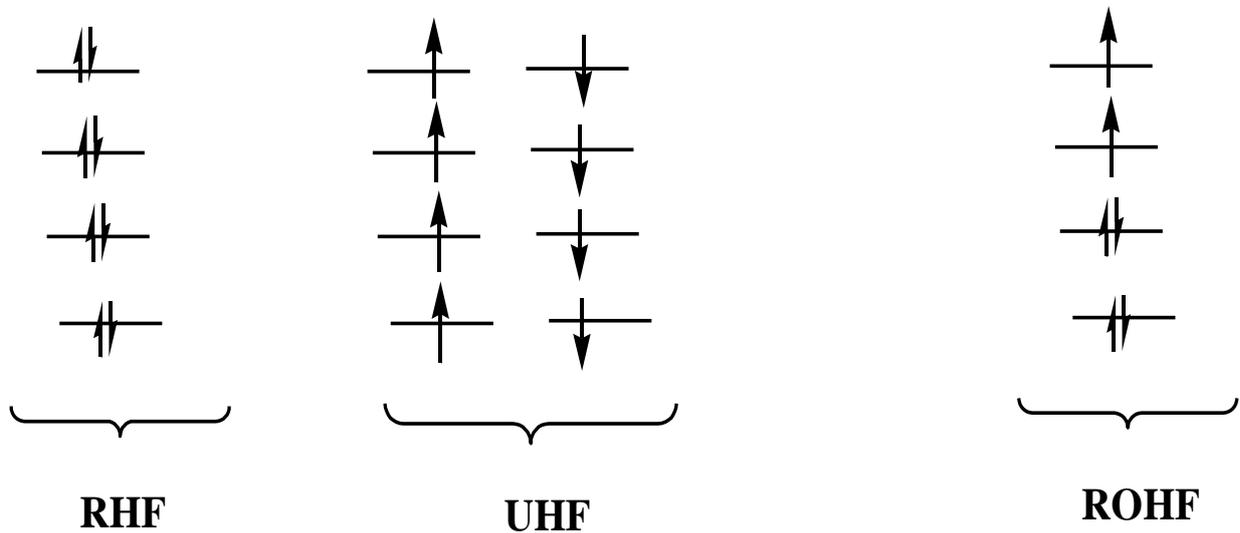
8- Les méthodes RHF, UHF et ROHF

On peut faire la différence entre les systèmes moléculaires à partir de la configuration électronique des éléments ; on parle alors de la couche électronique. Elle est soit fermée soit ouverte. Dans un système à couche fermée, l'électron est soumis à la répulsion d'un ensemble de paires électroniques. Les électrons sont appariés et décrivent une couche électronique complète (toutes les orbitales moléculaires sont occupées par deux électrons). Les systèmes qui possèdent des couches ouvertes (ou incomplètes) se caractérisent par des nombres d'électrons non appariés ; ce système englobe plusieurs états de spin.

La méthode RHF (Restricted Hartree-Fock) est une méthode H-F avec contrainte de spin, utilisée pour décrire les électrons appariés, les systèmes à couches fermées.

La méthode UHF (Unrestricted H-F) ne tient pas compte de la contrainte de spin utilisée pour une meilleure description d'un système à couche ouverte.

La méthode **ROHF** (Restricted Open-Shell-HF) réunit les méthodes RHF et UHF ; la première est utilisée pour décrire les électrons appariés d'un système et la seconde pour décrire les électrons non appariés; dans cette méthode apparaît le mélange des états de spin singlet et triplet.



Représentations schématiques des configurations dans les trois méthodes RHF, UHF et ROHF

9- Le comportement magnétique des matériaux

Les matériaux peuvent présenter des comportements magnétiques différents que l'on appelle diamagnétisme, paramagnétisme ou ferromagnétisme.

1- Le diamagnétisme

Le magnétisme est dû à l'interaction du champ magnétique avec le cortège électronique. Un matériau diamagnétique va s'aimanter faiblement et dans le sens opposé au champ magnétique et va perdre son aimantation lorsque le champ magnétique cesse. Dans les matériaux diamagnétiques, la susceptibilité χ_m est négative et la magnétisation \vec{M} est une fonction linéaire du champ magnétique \vec{H} .

2- Le paramagnétisme

Un matériau paramagnétique qui n'est pas soumis à un champ magnétique \vec{H} ne produit pas de magnétisation macroscopiquement observable, car les atomes ou les ions qui le constituent présentent un moment magnétique orienté au hasard.

Lorsqu'il est soumis à un champ \vec{H} , alors les moments magnétiques de ses constituants vont s'orienter dans le sens de \vec{H} et une magnétisation macroscopique apparaît.

3- Le ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques (fer, cobalt, nickel) ont une susceptibilité magnétique χ_m positive et grande. De ce fait, il existe un fort couplage entre les moments magnétiques propres qui sont orientés localement dans une même direction. L'agitation thermique demeure impuissante à briser cet alignement tant que le matériau n'a pas atteint une certaine température dite température de Curie.

10- Les effets relativistes

Dans les métaux lourds, les électrons proches du noyau sont soumis à des effets relativistes importants. Il est important de prendre en compte ces effets relativistes lorsque l'on veut décrire les niveaux d'énergie des atomes. Ainsi dans la description non relativiste, l'or n'aurait pas sa couleur jaune, le mercure ne serait pas liquide à température ambiante.

La relativité provoque des effets indirectes sur les électrons de valence, ce qui implique un effet important sur les longueurs de liaison, les énergies et sur la structure des molécules. Il est important de signaler que la résolution de l'équation de Schrödinger se fait uniquement pour les effets non relativistes. La correction relativiste pour les atomes polyatomiques se décompose en deux effets différents: les effets scalaires et les effets vectorielles ou le couplage spin-orbite.

11 - Equation de Dirac

L'équation de Dirac basée sur l'effet relativiste de l'électron décrit le comportement des particules élémentaires de spin demi entier, comme les électrons. Dirac cherchait à transformer l'équation de Schrödinger pour prouver que l'hamiltonien relativiste est invariant par rapport une transformation de Lorentz. Les calculs des déplacements chimiques sont basés sur l'équation de Dirac :

$$H^D \psi^D = E \psi^D \dots\dots\dots(28)$$

ψ^D constitue une orbitale relativiste à 'quatre composantes'.

avec

$$H^D = c \vec{\alpha} \vec{p} + \beta mc^2 + V \dots\dots\dots(29)$$

p : opérateur du moment cinétique soumis à l'effet d'un champ magnétique externe.

V : potentiel d'attraction coulombien électron-noyau.

α et β : matrices 4x4 ,

La fonction d'onde est donnée comme un vecteur de 'quatre composantes' et chacune d'elles est une fonction complexes dans l'espace.

Plusieurs travaux ont été effectués pour transformer l'équation de Dirac de quatre composantes à deux composantes. L'écriture explicite de l'équation de Dirac en termes de spin matrice $\vec{\sigma}_s$ de Pauli s'écrit sous forme:

$$(H^D - E) \psi^D = \begin{pmatrix} V - E & c \vec{\sigma}_s \vec{p} \\ c \vec{\sigma}_s \vec{p} & V - E - 2c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = 0 \dots\dots\dots(30)$$

φ et χ sont les composantes supérieure et inférieure des orbitales ψ^D .

$$\chi = X\varphi = \frac{1}{2} k \vec{\sigma}_s \cdot \vec{p} \varphi \dots\dots\dots(31)$$

X est un opérateur assurant le couplage exact entre les grandes et les petites composantes.

L'expression de $k = (1 - \left[\frac{V-E}{2mc^2} \right]^{-1})$ est le facteur essentiel qui donne la relation entre deux composantes, conduisant à une équation de deux composantes et permettant de donner les solutions en conservant les mêmes informations que H^D .

Dans l'approximation dite ESC (Elimination of the Small Components), l'équation (31) est directement substituée dans celle obtenue à partir de la première colonne de la matrice dans (30) et conduit à l'hamiltonien 'deux composantes':

$$H^{ESC} = V + \frac{1}{2} (\vec{\sigma}_s \cdot \vec{p}) k (\vec{\sigma}_s \cdot \vec{p})$$

12 - L'hamiltonien de Pauli

L'idée principale de cet hamiltonien est de traiter le terme $\frac{E-V}{2m_e c^2}$ en utilisant le développement en série limitée de l'hamiltonien de Dirac en fonction de k . Le résultat obtenu au deuxième ordre est l'hamiltonien de Pauli :

$$H^{pauli} = H^{nrel} + \underbrace{-\frac{p^4}{8m^3 c^2}}_{H^{MV}} + \underbrace{\frac{1}{8m^2 c^2} (\vec{\nabla}^2 \cdot \hat{V})}_{H^{Darwin}} + \underbrace{\frac{1}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot [(\vec{\nabla} \cdot \hat{V}) \times \vec{p}]}_{H^{SO}} \dots (32)$$

H^{nrel} est l'hamiltonien non relativiste.

Les termes H^{MV} , H^{Darwin} et H^{SO} sont respectivement le terme masse vitesse (variation relativiste de la masse), le terme de Darwin qui influe sur l'énergie potentielle (il traduit la diminution de l'énergie potentielle due à l'écrantage des électrons et de la charge nucléaire), le terme spin-orbite qui traduit l'interaction du spin de l'électron avec son moment orbitalaire.

Le modèle de Pauli pour un système à un électron conduit à un autre hamiltonien qui prend en considération un système à 2 électrons appelé hamiltonien Dirac-Breit[24].

13 - L'hamiltonien ZORA

Une alternative à l'hamiltonien de Pauli est proposée par la méthode Zora[25-29] (Zeroth-Order Regular Approximation) qui consiste à annuler les termes H^{MV} et H^{Darwin} de l'équation (32) ; l'expression devient :

$$H^{ZORA} = H^{nrel} + \frac{1}{4m^4 c^2} (\sigma \cdot p) V (\sigma \cdot p) \dots (33)$$

L'équation (33) permet une comparaison avec l'hamiltonien de Pauli défini à l'équation(32). L'hamiltonien ZORA n'a pas de correction masse-vitesse ; il ne contient qu'une partie du terme Darwin, mais il inclut toute l'interaction spin-orbite. L'usage de la méthode Zora dans les calculs permet de donner des fonctions de base des petites composantes réduisant le coût de calcul.

Références

- [1] N.F. Ramsy, *Phy.Rev.*,78 (1950) 699
- [2] V. G. Malkin, O.L. Malkina, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Letters*, **261**, 335 (1996)
- [3] O. L. Malkina, B. Schimmelpfennig, M. Kaupp, B.A. Hess, P. Chandra, U. Wahlgren, V.G. Malkin, *Chem. Phys. Letters*, **296**, 93 (1998)
- [4] M. Kaupp, V. G. Malkin, O.L. Malkina, in '*Encyclopedia of Computational Chemistry*', ed. P. v. R. Schleyer, John Wiley & Sons, Chichester, p. 1857-1866 (1998)
- [5] S. K. Wolff, T. Ziegler, E. Van Lenthe, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **110**, 7689(1999)
- [6] J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **113**, 936 (2000)
- [7] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.*, **61**, 899 (1997)
- [8] S. K. Wolff, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **109**, 895 (1998)
- [9] J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9410 (2000)
- [10] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.*, 19, 193 (1980)
- [11] M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1919 (1982)
- [12] A.E Hansen, T.D. Bouman, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5035 (1985)
- [13] F. London, *I. Phys. Radium*, **8**, 397 (1937)
- [14] H.F. Hameka, *Mol. Phys.*, **1**, 203 (1958) et *Mol. Phys.*, **2**, 64 (1959)
- [15] R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, **27**, 789 (1974)
- [16] K. Wolinsky, J.F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8251 (1990)
- [17] P. Pulay, *Mol. Phys.*, **17**, 197 (1969)
- [18] V. Fock, *Z. Phys.*, **1930**, 31, 126
- [20] R. Corriu, J. Moreau, *J. chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 8.
- [21] P.O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.*; **2** (1959) 207.
- [22] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, (1934) **46**, 618.
- [23] J. London, *J. chem. Radium*, 8 (1937) 397
- [24] B. Michlich, A Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett*, 157 (1989) 200
- [25] U. Fleischer, C. Van Wüllen, W. Kutzelnigg in '*Encyclopedia of Computational Chemistry*', ed. P. v. R. Schleyer, John Wiley & Sons, Chichester, p. 1827-1835 (1998).
- [26] C. Chang, M. Pelissier, P. Durand, *Phys. Scr.* 34, 394 (1986).
- [27] E. Van Lenthe, E. Baerends, J. Snijders, *J. Chem. Phys.* 99, 4597 (1993).
- [28] E. Van Lenthe, E. Baerends, J. Snijders, *J. Chem. Phys.* 101, 9783 (1994).
- [29] E. Van Lenthe, J. Snijders, E. Baerends, *J. Chem. Phys.* 105, 6505 (1996).

CHAPITRE II

Généralités sur les agrégats

1- Les agrégats atomiques

L'agrégat atomique ou cluster est un ensemble d'atomes qui, liés de façon ordonnée dans différentes tailles et différentes symétries, présente des propriétés spécifiques. En chimie, ce nom est aussi donné aux catalyseurs avec une forte proportion d'atomes métalliques. On note deux types d'agrégats, les agrégats métalliques libres et les agrégats métalliques supportés : -les agrégats libres : il s'agit d'agrégats non confinés dans une matrice, constituant le modèle idéal pour étudier les propriétés physico-chimiques intrinsèque.

-les agrégats métalliques supportés sont introduits dans une matrice du gaz rare , polymérique ou cristallisée.

Les agrégats sont devenus un sujet très important en physique et chimie, particulièrement dans le domaine de la matière condensée. Ils sont considérés comme un intermédiaire entre l'atome et le cristal. Leurs intérêts sont exprimés par la variation de leur taille en fonction de leurs propriétés thermodynamiques, structurales et magnétiques entre autres.

2- Le platine

Le platine se situe dans le groupe 10 et en période 6 de la classification des éléments. Sa configuration électronique est $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$ et fait donc exception à la règle de Klechkowski. Il a été découvert par l'italien Julius Caesar Scaliger en 1557. Il existe cinq isotopes naturels stables: ^{192}Pt , ^{194}Pt , ^{195}Pt , ^{196}Pt et ^{198}Pt . Le platine est utilisé en joaillerie, dans les hauts-fourneaux, dans les piles à combustible, dans la synthèse des catalyseurs et l'élaboration de nouveaux conducteurs[1].

2.1. Les complexes de platine mononucléaires

Utilisés en chimiothérapie comme agents antimoraux [2], de nombreuses études expérimentales de la RMN du platine ^{195}Pt ont été effectuées dans le but de caractériser les différents complexes de cet élément et de ses dérivés. Des études théoriques sont aussi menées sur ces complexes dès 1960 par Pidcock et son équipe [3] pour rationaliser et essayer de prédire les déplacements chimiques en RMN de ^{195}Pt . Les études de Dean et Green [4] ont concerné la contribution paramagnétique des systèmes PtX_4^{2-} de symétrie (D_{4h}). Un peu plus tard, L.P. Goggin, R.J. Goodfellow et leurs collaborateurs[5] ont réalisé des études sur une série d'anions PtX_3L^- . Récemment, en 2005, les travaux de Gilbert et Ziegler [6] sur la

prévision des déplacements chimiques en RMN du platine pour une série de composés plan carré de Pt(II), $Pt X_4^{2-}$ où ($X = Cl^-, Br^-$ et I^-) ont souligné l'importance de la contribution paramagnétique de ces anions. P. Fowe et coll [7], utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, ont obtenu une bonne correspondance entre les valeurs théoriques et expérimentales en phase gazeuse sur la série de complexes $[PtCl_{6-n}Br_n]^{2-}$ avec n variant de 0 à 6. Publiées en 2010 par M. R. Burger et coll [8], des études comparatives de calculs de déplacements chimiques en RMN de platine en phase gazeuse et en solution aqueuse acide, tenant compte de l'effet de solvant, ont été effectuées sur une série de complexes halogénés PtX_nY_{6-n} où ($X, Y = Cl^-, Br^-, F^-, I^-$).

Nos travaux concernent l'évaluation des déplacements chimiques en RMN du platine, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, de complexes mononucléaires de formule générale $Pt(XY)_2I_2$ [9,1] avec $X = (Me, Ethyl, isoPr, But, Phényl)$ et $Y = (NH_2, NH)$, comme illustré sur la figure 1, et des complexes trinuécléaires présentés dans le paragraphe suivant.

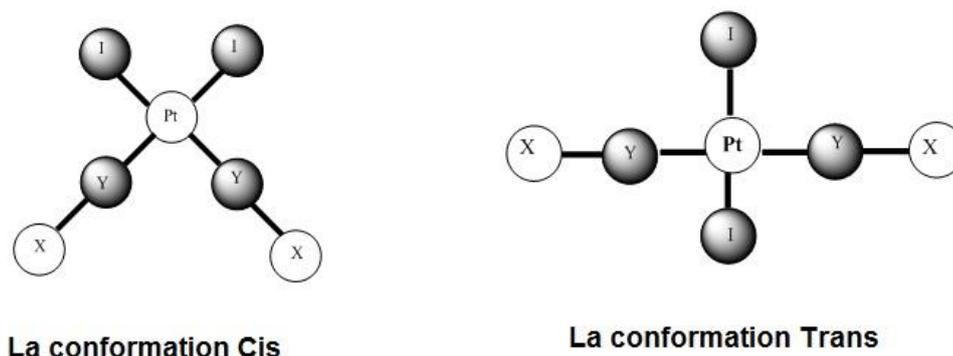


Figure.1. Les complexes mononucléaires $Pt(XY)_2I_2$
avec $X = (Me, Ethyl, isoPr, But, Phényl)$ et $Y = (NH_2, NH)$

2.2. Les complexes de platine trinuécléaires

Les complexes à base de platine de géométrie triangulaire et de formule générale $[Pt_3(\mu-X)_3L_3]$ ont été développés par Chatt et P. Chini[10]. Leur caractérisation spectroscopique a été réalisée par la RMN du platine (^{195}Pt), leur structure géométrique par diffraction des rayons X a été réalisée par D. Michael et coll [11]. Pour comprendre le

comportement électronique de ces composés, la substitution du ligand carbonyle CO par SO₂ a été étudiée par Renzo-Ros [12].

Les différentes structures géométriques des composés trinuécléaires que nous avons étudié sont représentées par la figure.2.

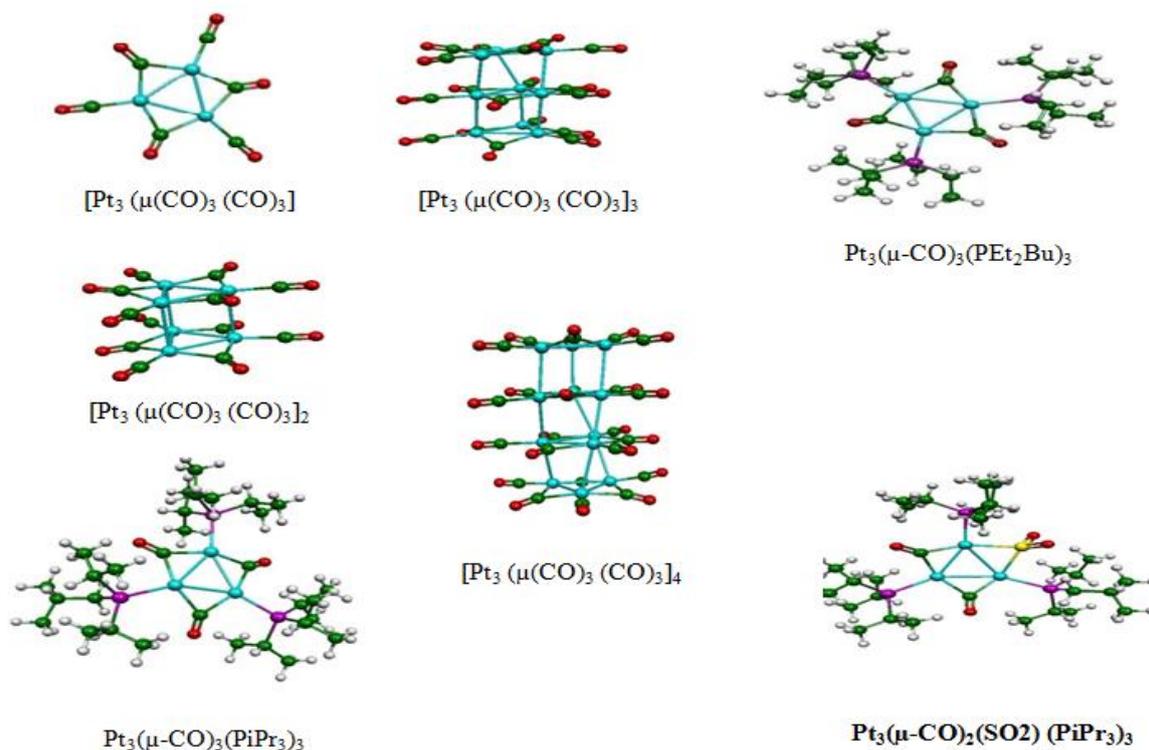


Figure.2. Les complexes $Pt_3(\mu-CO)_3(CO)_3]_n$ ($n = 1, 2, 3$ et 4)

et $(Pt_3(\mu-CO)_{3-n}(\mu-SO_2)_n(PR_3))$

Tous ces complexes sont caractérisés par 42 électrons de valence et sont pontés par un ligand de type CO [13,14] et/ou SO₂ [14,15] comme montrés ci-dessus.

Les études théoriques des clusters de Chini $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ [16,17] sont limitées. Les premiers travaux liés à leur structure électronique ont été réalisés dans le cadre de la méthode d'approximation des liaisons fortes [18], suivi par une étude dans le cadre Hartree Fock et dans celui de la de théorie de la fonctionnelle de la densité [18,19]. Ces méthodes indiquent que les orbitales frontières sont formées par l'orbitale d de platine. Longoni a étudié les structures d'oligomères de $n=8$, $[Pt_3(CO)_3]_8^{2-}$ et $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$ [20,21] considérés comme bases fortes de Lewis. Enfin, les propriétés optiques sont calculées dans le cadre de la méthode

TDDFT par P. Archirel et collaborateurs [22]. A notre connaissance, aucune étude des déplacements chimiques n'a été réalisée.

2.3. Le ligand carbonyle CO

Le ligand carbonyle est très souvent utilisé comme ligand d'éléments métalliques, ce type de ligand est caractérisé par un doublet de type σ donneur ou il peut aussi être considéré comme un accepteur π . Il s'agit d'une liaison σ d'une orbitale p du carbone vers une orbitale d vacante du métal. Le ligand carbonyle a deux modes de liaisons:

a - Le ligand carbonyle CO terminal

Dans la liaison M-C-O, le mécanisme se fait par le transfert d'électrons du carbonyle vers le métal et un retour de π du métal vers l'orbitale antiliante du carbonyle. Dans ce mode de liaison c.-à-d. CO terminal, le carbone s'appauvrit en électrons.

b - Le ligand carbonyle CO pontant

Les ligands peuvent ponter deux ou trois métaux. Pour μ_2 -CO apparaît à 1750- 1850 cm^{-1} et pour μ_3 -CO elle varie dans l'intervalle 1620 - 1730 cm^{-1} . Le ligand CO peut ponter deux métaux par la participation de deux électrons l'un sur le premier et l'autre sur le deuxième, dans notre étude les complexes Chini contiennent les deux modes de liaisons le CO terminal et le CO pontant.

3. Les agrégats d'argent

Les études électroniques des agrégats d'argent Ag_n ($n=2-9$) ont été réalisées par Bonñacié-Koutecky et son équipe [23] dans le cadre de la méthode Hartree Fock et (CASSCF)[Complete-active- space -self consistent -field] et tient compte des effets de corrélation des électrons du cœur et de valence. D'autres études ont été réalisées comme celle de Huda et son équipe [24] des agrégats d'argent neutres, cations et anions Ag_n^x ($n=5-9$, $x=0, -1, +1$). Utilisant l'algorithme génétique et la théorie de la fonctionnelle de la densité ou celle de DongXub Tiam et son équipe [25] des structures Ag_n ($n=3- 22$).

Les seules études magnétiques ont été réalisées par M.A. Tafoughoualt et son équipe [26] en utilisant le code SIESTA. Les agrégats neutres ($n \leq 9$) présentent des structures planes lorsque $n=6$, comme présenté sur la figure.3. les structures tridimensionnelles apparaissent à partir de $n=7$. Nous avons étudiés les moments magnétiques de l'ensemble de ces composés stables, chacun dans son groupe ponctuel comme indiqué sur la figure .3. les structures les plus stable correspondent à un triangle avec une symétrie C_{2v} pour Ag_3 . Un losange de

symétrie D_{2h} pour Ag_4 , un trapèze de symétrie C_{2v} pour Ag_5 , un triangle de symétrie D_{3h} pour Ag_6 et un bipyramide pentagonale de symétrie D_{5h} . Pour Ag_8 de symétrie T_d et D_{2d} , l'agrégat Ag_9 de symétrie C_{2v} .

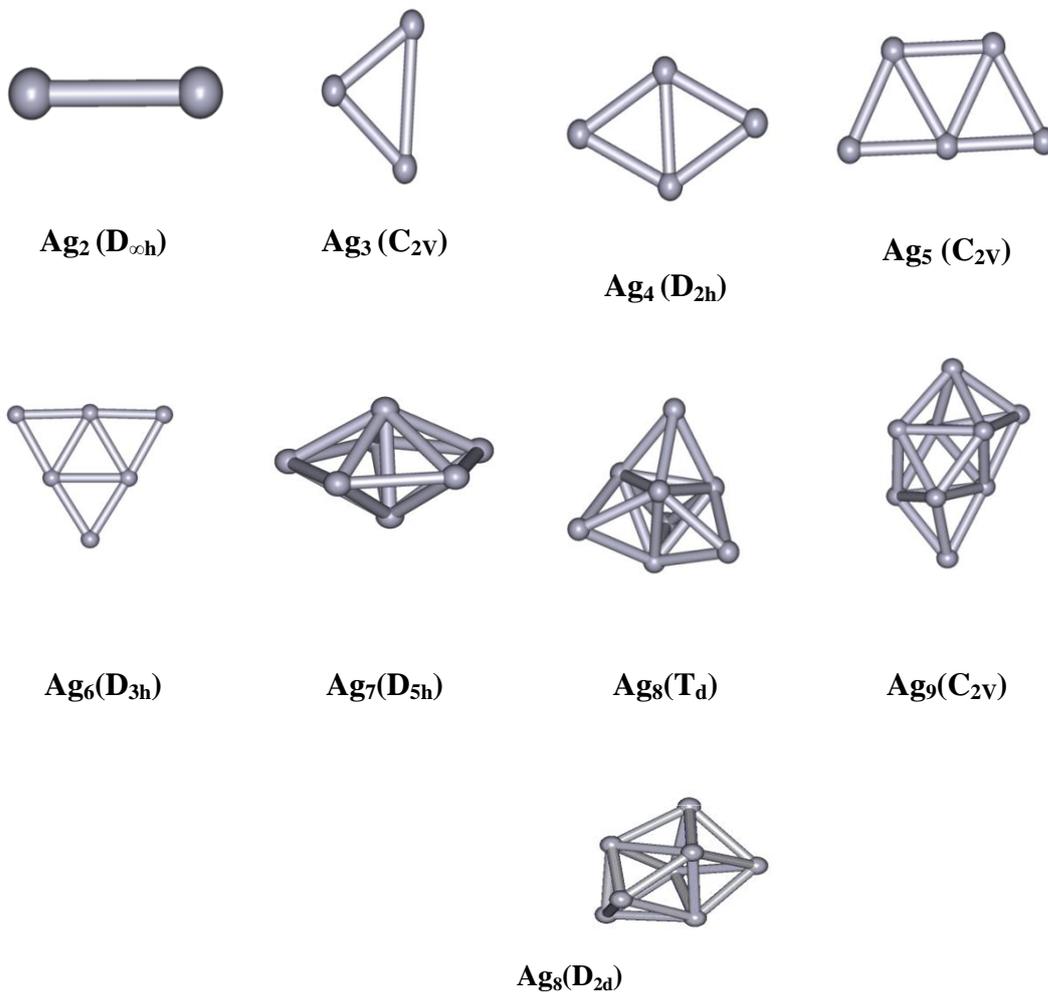


Figure .3. Géométries les plus stables des agrégats pour Ag_n ($n=2-9$)

Références

- [1] Fernande D. Rochon , Catherine Bonnier, *Inorganica Chimica Acta* 360 (2007) 461–472
- [2] G. Giaccone. *Drugs* 59, 9 (2000).
- [3] Pidcock, A.; Richards, R. E.; Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc. A* 1968, 1970-1973.
- [4] Dean, R. R.; Green, J. C. *J. Chem. Soc. A* 1968, 3047-3050.
- [5] Goggin, P. L.; Goodfellow, R. J.; Haddock, S. R.; Taylor, B. F.; Marshall, I. R. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1976, 459-467.
- [6] T. M. Gilbert, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* 1999, 103(37), 7535
- [7] E. Penka Fowe, P. Belser, C. Daul, H. Chermette, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 1732.
- [8] M. R. Burger, PhD thesis, Computational and 195Pt NMR Studies Concerning the Solvation/Hydration and Photochemical Properties of Pt(II/IV) Compounds, Stellenbosch University, 2008.
- [9] Fernande D. Rochon , Viorel Buculei, *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 2218–2230.
- [10] J. Chatt, P. Chini, *J. Chem. Soc. (A)* (1970) 1538.
- [11] D. Michael,; P. Mingos; Robert. W; transition *Met. Chem.* 10(1985) 441-459.
- [12] R. Ros; A. Tassan; G. Laurency, R. Roulet, *Inorganica Chimica Acta* 303(2000)94-99.
- [13] J. Chatt, P. Chini, *J. Chem. Soc. (A)* (1970) 1538.
- [14] A. Albinati, *Inorg. Chim. Acta* 22 (1977) L31.
- [15] J. M. Richey, D. C. Moody, *Inorg. Chim. Acta* 74 (1983) 271
- [16] Longoni, G.; Chini, P. *J Am Chem Soc* 98, 1976, 7225.
- [17] Imhof, D.; Venanzi, L. M. *Chem Soc Rev* 1994, 23, 185.
- [18] Underwood, D. J.; Hoffmann, R.; Tatsumi, K.; Nakamura, A.; Yamamoto, Y. *J Am Chem Soc* 1985, 107, 5968.
- [19]. Bengtsson-Kloo, L.; Iapalucci, C. M.; Longoni, G.; Ulvenlund, S. *Inorg Chem* 1998, 37, 4335.
- [20]. Femoni, C.; Kaswalder, F.; Iapalucci, M. C.; Longoni, G.; Mehlstaubl, M.; Zacchini, S.; Ceriotti, A. *Angew Chem Int Ed* 2006, 45, 2060.
- [21]. Femoni, C.; Kaswalder, F.; Iapalucci, M. C.; Longoni, G.; Mehlstaubl, M.; Zacchini, S. *Chem Commun* 2005, 5769.
- [22] F. Rabilloud; M. Harb; H. Ndome, P. Archirel; *J. Phy. Chem. A* 114(2010) 6451-6462.
- [23] V. Bonačić-Koutecký, L. CeSpiva , P. Fantucci, J. Koutecký, *J. Chem. Phys.* 98 (1993), 7981-7995
- [24] M. N. Huda, A. K. Ray, *phys. Rev. A* 67(2003) 13201.
- [25] Dongxu Tian, Hualei Zhang, Jijun Zhao, *Solid State Communications* 144 (2007) 174–179
- [26] M. A. Tafoughalt , M. Samah , *J. Physica B* 407 (2012), 2014–2024.

CHAPITRE III

***Calcul en méthode DFT des paramètres de RMN de
quelques molécules à base de platine***

1. Introduction

Dans le domaine de la chimie inorganique, plusieurs groupes de recherche ont établi des corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues de calculs théoriques. Le but de cette démarche est de faire correspondre les calculs avec les contraintes bien connues de l'expérience et ainsi de pouvoir juger de la validité de la méthode de calcul utilisée.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au problème de l'optimisation de la géométrie des molécules à base de platine et aux calculs de déplacements chimiques du métal. Deux séries de clusters sont étudiées : la première série contient un seul atome de platine ou complexes mononucléaires Pt (XY)₂Z₂ [1,2] avec X = (Me, Ethyl, isoPr, But, Phényl), Y = (NH₂, NH) et Z = (I, Cl) et la deuxième série correspond à des clusters à base triangulaire dont la formule générale est soit [Pt₃(μ-CO)₃(CO)₃]²⁻ⁿ [3,4] (dianion carbonylé de platine avec n = 1, 2, 3, 4), soit (Pt₃(μ-CO)_{3-n}(μ-SO₂)_n(PR₃)) [5], comme décrits au chapitre I.

2. Les complexes mononucléaires Pt (XY)₂Z₂

2.1. Optimisation de la géométrie

Pour une optimisation de la géométrie des clusters mononucléaires de formule générale Pt(XY)₂I₂ avec X = (Me, Ethyl, isoPr, But, Phényl) et Y = (NH₂, NH), nous avons effectué les calculs par le code ADF(2006) [6-8]. Nous avons choisi la molécule **cis-Pt(MeNH₂)₂I₂** comme test et nous avons utilisé l'approche scalaire Pauli avec une base de type triple zêta avec une orbitale polarisée TPZ en nous basant sur les quatre fonctionnelles (BP, BLYP, PW91 et MPW). Les résultats obtenus sont comparés avec ceux trouvés expérimentalement par radiocristallographie.

Les résultats par calculs sont regroupés dans le tableau.1. La géométrie optimisée obtenue pour la molécule **cis-Pt(MeNH₂)₂I₂** est en bon accord avec celle de l'expérience. La comparaison des liaisons Pt-I₁, Pt-I₂ et Pt-N₂, Pt-N₁ montrent qu'elles sont relativement longues par rapport aux données expérimentales avec cependant une erreur moyenne de seulement 1,5% pour les liaisons Pt-N et de 2.7% pour les liaisons Pt-I.

Les déviations notées sur les angles de valence présentent des écarts moyens compris entre 2% à 5%. Pour l'angle I-Pt-I, la valeur calculée présente une faible déviation de 2° par rapport au résultat expérimental.

L'analyse du tableau.1. montre que les valeurs calculées par l'approche Pauli- BP avec la base TPZ reproduisent le mieux les données expérimentales [9].

cis-Pt(MeNH₂)₂I₂		Les distances	BP	BLYP	PW91	MPW	Exp.[9]
Liaisons (Å)	Pt-N1	2.09	2.13	2.09	2.09	2.07	
	Pt-I1	2.67	2.71	2.67	2.67	2.60	
	Pt-N2	2.09	2.13	2.09	2.09	2.05	
	Pt-I2	2.67	2.71	2.67	2.67	2.59	
	N1-C1	1.49	1.50	1.49	1.49	1.47	
	N2-C2	1.49	1.50	1.49	1.49	1.49	
Angles (°)	N2-Pt -N1	95.0	94.4	95.0	94.9	89.7	
	N2- Pt- I2	178.7	178.2	178.7	178.7	177.5	
	N1- Pt- I2	84.5	84.9	84.5	84.6	87.9	
	N2-Pt- I1	84.5	84.9	84.5	84.6	88.4	
	N1 -Pt -I1	178.7	178.2	178.7	178.7	177.5	
	I2-Pt- I1	96.1	95.8	96.1	96.0	94.08	
	C1- N1- Pt	115.1	115.6	115.1	115.1	119.4	
	C2 -N2- Pt	115.1	115.6	115.1	116.3	114.3	

Tableau.1. Distances entre plus proches voisins et angles de valence de la molécule cis-Pt(MeNH₂)₂I₂

Le tableau.2. ci-dessous fournit une comparaison entre les données cristallographiques obtenues par la diffraction des rayons X et les longueurs de liaisons calculées de différents complexes tels que le trans-Pt(isoPrNH₂)₂I₂, le trans-Pt(Me₂NH)₂I₂, le trans- Pt(ButNH₂)₂I₂, le trans-Pt(4isoPrPhNH₂)₂I₂, le cis- Pt(Et₂NH)₂I₂, le trans-(EtPhNH₂)₂I₂.

	Trans - Pt(isoPrNH ₂) ₂ I ₂	Trans- Pt(Me ₂ NH) ₂ I ₂	Trans- Pt(butNH ₂) ₂ I ₂	Trans-Pt (4isoPrPhNH ₂) ₂ I ₂ 2	Cis- Pt(Et ₂ NH) ₂ I ₂	Trans-Pt (EtPhNH ₂) ₂ I ₂
Les distances	2.717	2.721	2.706	2.710	2.687	2.720
Pt- I ₁	(2.605)	(2.610)	(2.597)	(2.591)	(2.601)	(2.597)
Pt- N ₁	2.050	2.067	2.042	2.047	2.113	2.052
	(2.045)	(2.070)	(2.052)	(2.029)	(2.112)	(2.061)
Pt-I ₂	2.717	2.721	2.705	2.710	2.687	2.720
	(2.606)	(2.610)	(2.597)	(2.597)	(2.597)	(2.597)
Pt-N ₂	2.049	2.067	2.042	2.047	2.113	2.052
	(2.069)	(2.070)	(2.058)	(2.591)	(2.112)	(2.061)
Les angles	89.3	85.9	90.1	90.5	90	91.9
N1-Pt-I1	(90.4)	(87.15)	(89.8)	(90.3)	(91.07)	(90.85)
N ₁ -Pt-I ₂	91	94.1	90	90.5	90	91.9
	(90.2)	(92.85)	(90.1)	(90.3)	(88.9)	(90.85)
N ₂ -Pt-I ₁	90.6	94.1	89.9	89.5	175.6	88.9
	(89.4)	(92.85)	(89.9)	(90.3)	(174.22)	(89.15)
N ₂ -Pt-I ₂	89.8	85.9	90	89.5	175.6	88.9
	(90)	(87.15)	(90.3)	(90.3)	(174.22)	(89.15)
I ₁ -Pt-I ₂	174.6	180	179.8	180	88.8	180
	(178.7)	(180)	(179.3)	(180)	(90.91)	(180)

Tableau.2. Distances entre plus proches voisins et angles de valence dans les molécules de type Pt (XY)₂I₂ (en gras les valeurs expérimentales)

Comme précédemment, les valeurs calculées des longueurs de liaison reproduisent correctement les valeurs expérimentales avec la méthode basée sur la fonctionnelle GGA-BP(TPZ). Cette méthode sous-estime légèrement les valeurs de liaisons Pt-I₁ et Pt-I₂ avec une erreur relative comprise entre 3% à 4%.

De manière générale, les géométries calculées sont en accord avec les structures expérimentales. D'un autre côté, les valeurs des distances Pt-N₁ et Pt-N₂ sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales avec un écart de 0.2% à 0.9%.

En comparant avec les résultats expérimentaux les valeurs des angles calculées, nous trouvons dans l'ensemble que les valeurs calculées obtenues pour les deux conformations sont proches des données expérimentales. Par exemple, dans la conformation cis, l'angle I-Pt-I présente une déviation faible de 2° par rapport à celle observée expérimentalement. Ajoutons que les valeurs de l'angle I-Pt-I sont quasi-linéaires pour la conformation trans.

2.2. Calcul du déplacement chimique en RMN de ^{195}Pt

Nombreuses sont les méthodes théoriques ayant pour but la détermination des propriétés magnétiques des molécules isolées. Parmi celles-ci, sont mis en oeuvre les calculs en RMN de ^{195}Pt par la méthode GIAO.

Notre étude s'intéresse au déplacement chimique RMN du ^{195}Pt obtenu à partir des calculs quantiques relatifs aux métaux lourds, ou l'atome de platine. Dans le présent travail, nous avons calculé le déplacement chimique pour la série des molécules $\text{Pt}(\text{XY})_2\text{Z}_2$ avec X = (Me, Ethyl, isoPr, But, Phényl), Y = (NH_2 , NH) et Z = (I, Cl). Le but de cette étude est de produire des informations fiables concernant les valeurs théoriques des paramètres RMN et de les analyser par rapport aux données expérimentales. Nous avons débuté les calculs des paramètres RMN en utilisant comme modèle de référence le complexe $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$; le choix de cette molécule est expliqué dans le paragraphe suivant.

2.3 Composé de référence $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

Dans la première étape, nous avons optimisé les différentes géométries afin d'obtenir la meilleure, c'est-à-dire la plus basse en énergie. Nous avons effectué des calculs des paramètres RMN du noyau de platine ; pour cela, nous avons choisi $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ comme composé de référence à cause de sa haute symétrie et le déplacement chimique résonne vers $\delta = 0$ ppm [10]. Il est important de noter que nous avons d'abord optimisé les géométries du modèle de référence et des différents complexes étudiés. Le tableau.3. illustre les principaux résultats des constantes d'écran du composé de référence.

σ_{tot}	GGA-BP	GGA-BLYP
Pauli	464	561
Zora	785	697

Tableau.3. Constantes d'écran du composé de référence $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

2.4. RMN du ^{195}Pt des complexes mononucléaires $\text{Pt}(\text{XY})_2\text{Z}_2$ avec $\text{X} = (\text{Me}, \text{Ethyl}, \text{isoPr}, \text{But}, \text{phényl}, \text{cycloxy}, \text{NH}_3)$, $\text{Y} = (\text{NH}_2, \text{NH})$ et $\text{Z} = (\text{I}, \text{Cl})$

Les calculs des paramètres RMN de ^{195}Pt ont été effectués sur les géométries optimisées à chaque fois par les deux formalismes Pauli et Zora, les deux fonctionnelles BP et BLYP et avec une base TZP (triple zêta polarisé) pour les différents complexes. Nous avons calculé les constantes d'écran magnétiques des trois termes, qui sont la contribution paramagnétique, la contribution diamagnétique et la contribution spin-orbite dans le formalisme Zora ainsi que la contribution de contact de fermi pour le formalisme Pauli. Les calculs de déplacements chimiques δ pour les molécules étudiées sont donnés par la relation suivante:

$$\delta = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{t}}, \text{ avec } \sigma_{\text{t}} : \text{la constante d'écran totale}$$

$$\text{où } \sigma_{\text{t}} = \sigma_{\text{p}} + \sigma_{\text{d}} + \sigma_{\text{a}} \text{ (a: spin orbite (Zora) ou contact de fermi (Pauli))}$$

Le tableau .4. rassemble les valeurs obtenues des déplacements chimiques δ en RMN de ^{195}Pt en (ppm) de diverses molécules $\text{Pt}(\text{XY})_2\text{I}_2$, la partie a) pour le formalisme Pauli, la partie b) pour le formalisme Zora.

a)

Molécules	Pauli	σ_{Para}	σ_{Diam}	σ_{CF}	σ_{Tot}	δ	Exp[1,2]
Trans-Pt(NH ₃) ₂ I ₂	BP	-7801	10574	669	3442	-2978	-3264
	BLYP	-7959	10573	689	3303	-2742	
Trans-Pt(Me ₂ NH) ₂ I ₂	BP	-7512	10570	630	3690	-3226	-3057
	BLYP	-7580	10570	655	3645	-3084	
Cis -Pt(MeNH ₂) ₂ I ₂	BP	-7819	10573	669	3423	-2959	-3342
	BLYP	-7931	10573	691	3333	-2772	
Trans-Pt(BuNH ₂) ₂ I ₂	BP	-7084	1070	706	4108	-3547	-3363
	BLYP	-7168	10571	685	4172	-3708	
Trans-Pt(EtPhNH ₂) ₂ I ₂	BP	-7465	10572	771	3878	-3414	-3242
	BLYP	-7556	10571	799	3815	-3254	
Trans-Pt(isoPrNH ₂) ₂ I ₂	BP	-7152	10552	650	4067	-3506	-3345
	BLYP	-7071	10569	630	4128	-3664	

Cis-Pt(Et ₂ NH ₂) ₂ I ₂	BP	-7369	10570	526	3727	-3263	-3302
	BLYP	-7429	10569	549	3689	-3128	

b)

Molécules	Zora	σ_{Para}	σ_{Diam}	σ_{SO}	σ_{Tot}	δ	Exp [1,2]
Trans-Pt(NH ₃) ₂ I ₂	BP	-7074	10555	695	4176	-3391	-3264
	BLYP	-7220	10554	716	4051	-3354	
Trans-Pt(Me ₂ NH) ₂ I ₂	BP	-6874	10552	573	4251	-3466	-3057
	BLYP	-6940	10551	595	4206	-3509	
Cis -Pt(MeNH ₂) ₂ I ₂	BP	-7015	10554	691	4230	-3445	-3342
	BLYP	-7118	10554	713	4149	-3452	
Trans-Pt(BuNH ₂) ₂ I ₂	BP	-6490	10553	616	4596	-3899	-3363
	BLYP	-6572	10552	598	4661	-3876	
Trans-Pt(EtPhNH ₂) ₂ I ₂	BP	-7038	10553	687	4202	-3417	-3242
	BLYP	-7125	10552	709	4136	-3439	
Trans-Pt(isoPrNH ₂) ₂ I ₂	BP	-6530	10552	551	4573	-3788	-3345
	BLYP	-6613	10551	570	4508	-3723	
Cis-Pt(Et ₂ NH ₂) ₂ I ₂	BP	-6863	10552	511	4200	3415	-3302
	BLYP	-6924	10551	532	4160	3463	

Tableau .4. Déplacements chimiques de RMN de ¹⁹⁵Pt en (ppm) des molécules Pt (XY)₂I₂ avec X = (Me, Ethyl, isoPr, But, Phényl), Y = (NH₂, NH)

a) avec le formalisme Pauli

b) avec le formalisme Zora

Il est intéressant d'étudier les différentes contributions qui sont responsables des déplacements chimiques. La contribution diamagnétique apparaît dans tous les composés avec une valeur très importante, contrairement à la contribution paramagnétique et à la contribution spin-orbite pour le formalisme Zora (**Z**ero **O**rdre **R**egular **A**pproximation) ou au contact de fermi pour le formalisme Pauli. Nous constatons que ce sont les changements dans δ_p (paramagnétique), δ_{SO} (spin-orbite) pour le formalisme Zora ou δ_{CF} (contact de Fermi) pour le formalisme Pauli qui influent sur les calculs de déplacements chimiques. En général, l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est significatif; dans certains cas, il est même excellent.

Le changement du déplacement chimique en résonance magnétique nucléaire du ^{195}Pt dans les différents complexes étudiés est dû à la densité électronique sur l'atome du platine ; si cette densité électronique augmente, le déplacement chimique va résonner vers un champ fort.

Le tableau .4. fournit une comparaison entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux. On peut comparer deux complexes caractérisés par un groupement alkyle lié à un atome d'azote; on parle ici des groupes amines qui ne forment pas des liens de type π avec l'atome du platine, et par conséquent la liaison entre amine-platine devrait être de type σ et est reliée directement à la basicité du ligand.

Pour le complexe $\text{trans-Pt}(\text{BuNH}_2)_2\text{I}_2$, le déplacement est observé à -3363 ppm et celui de $\text{trans-Pt}(\text{isoPrNH}_2)_2\text{I}_2$ à -3342 ppm ; on peut remarquer que le complexe contenant l'amine encombrée (tBuNH_2) est à plus bas champ ($\Delta\delta = 18$ ppm) que le complexe avec (isoPrNH_2). En effet, l'encombrement stérique autour de l'atome donneur est un facteur important dans la détermination du déplacement chimique en RMN du platine ^{195}Pt .

Le tableau .5. ci-dessous rassemble les valeurs obtenues des déplacements chimiques δ en RMN de ^{195}Pt en (ppm) de diverses molécules $\text{Pt}(\text{XY})_2\text{Cl}_2$, la partie a) pour le formalisme Pauli, la partie b) pour le formalisme Zora.

a)

Molécules	Pauli	σ_{Para}	σ_{Diam}	σ_{CF}	σ_{Tot}	δ	Exp[1,2]
Cis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	BP	-8008	10567	116	2675	-2211	-2104
	BLYP	-8215	10567	125	2477	-1916	
Trans- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	BP	-8114	10566	78	2530	-2066	-2101
	BLYP	-8303	10566	88	2351	-1790	
Trans- $\text{Pt}(\text{Me}_2\text{NH})_2\text{Cl}_2$	BP	-8128	10567	203	2642	-2178	-2188
	BLYP	-8128	10567	203	2642	-2178	
Cis- $\text{Pt}(\text{MeNH}_2)_2\text{Cl}_2$	BP	-8018	10566	172	2720	-2256	-2222
	BLYP	-8170	10566	184	2580	-2019	
Trans- $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$	BP	-7943	10565	86	2708	-2244	-2130
	BLYP	-8078	10565	96	2583	-2022	
Cis- $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$	BP	-7841	10565	127	2851	-2387	-2215
	BLYP	-7972	10564	138	2690	-2129	
Trans-	BP	-8047	10565	98	2616	-2152	-2224

Pt(isoPrNH ₂)Cl ₂	BLYP	-8189	10565	108	2484	-1923	
Cis-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	BP	-8121	10568	68	2515	-2051	-1960
	BLYP	-8255	10567	77	2389	-1828	

b)

Molécules	Zora	σ_{Para}	σ_{Diam}	σ_{SO}	σ_{Tot}	δ	Exp [1,2]
Cis-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	BP	-7311	10548	302	3539	-2754	-2104
	BLYP	-7505	10547	282	3324	-2627	
Trans-Pt (NH ₃) ₂ Cl ₂	BP	-7576	10546	281	3251	-2466	-2101
	BLYP	-7403	10547	260	3404	-26707	
Trans-Pt(Me ₂ NH) ₂ Cl ₂	BP	-7333	10547	341	3555	-2770	-2188
	BLYP	-7452	10546	355	3405	-2708	
Cis-Pt (MeNH ₂) ₂ Cl ₂	BP	-7224	10547	310	3633	-2848	-2222
	BLYP	-7364	10546	329	3511	-2814	
Trans-Pt(C ₆ H ₁₁ NH ₂) ₂ Cl ₂	BP	-7364	10546	246	3428	-2643	-2130
	BLYP	-7370	10545	263	3438	-2741	
Cis-Pt (C ₆ H ₁₁ NH ₂) ₂ Cl ₂	BP	-7939	10547	443	3051	-2266	-2215
	BLYP	-8075	10546	464	2936	-2239	
Trans-Pt(isoPrNH ₂)Cl ₂	BP	-7364	10546	246	3428	-2643	-2224
	BLYP	-7370	10545	263	3438	-2741	
Cis-Pt (NH ₃) ₂ Cl ₂	BP	-7782	10548	270	3036	-2251	-1960
	BLYP	-7913	10547	281	2915	-2218	

Tableau.5. Déplacements chimiques de RMN de ¹⁹⁵Pt en (ppm) des molécules **Pt(XY)₂Cl₂** avec X = (Me, NH₃, isoPr, cyclohexyl), Y = (NH₂, NH)
a) avec le formalisme Pauli
b) avec le formalisme Zora

A partir des résultats obtenus dans le cadre de la DFT pour le complexe Pt(XY)₂Cl₂ et regroupés donc dans le tableau.5., il apparaît clairement que la contribution diamagnétique est

prédominante dans ces calculs et la variation de chacun des autres termes, à savoir la contribution paramagnétique, le spin orbite, le contact de fermi, joue toujours un rôle important dans le calcul de déplacement chimique. On constate que pour l'effet d'encombrement stérique, on peut prendre l'exemple de trans-Pt(NH₃)₂Cl₂ qui résonne à -2101ppm et le trans-Pt(isoPrNH₂)Cl₂ qui résonne à -2224 ppm ; c'est donc le trans-Pt(isoPrNH₂)Cl₂ qui est le plus encombré et résonne dans le plus bas champ ($\Delta\delta = 123$ ppm). Dans le cas général, la différence de déplacement d'un complexe de configuration cis par rapport à son homologue trans ne dépasse pas 50 ppm[11].

La différence entre les valeurs des déplacements chimiques pour le Pt(C₆H₁₁NH₂)₂Cl₂ cis et trans obtenus expérimentalement est de 85ppm. Celle calculée dans le formalisme Pauli avec la fonctionnelle BP est de 143 ppm. Elle est de 377ppm pour le formalisme Zora.

3. RMN du ¹⁹⁵Pt des complexes à base triangulaire [Pt₃(μ-CO)₃(CO)₃]²⁻_n (dianion carbonylé de platine n = 1, 2, 3, 4) et (Pt₃(μ-CO)_{3-n}(μ-SO₂)_n(Pr₃))

Les calculs des déplacements chimiques RMN de ¹⁹⁵Pt ont été effectués en utilisant le code ADF 2006. Nous avons également utilisé pour ces complexes, à chaque fois le formalisme Pauli et le formalisme Zora avec les fonctionnelles BP et BLYP et une base TZP.

Les tableaux 6a et 6b présentent les résultats calculés de $\delta(^{195}\text{Pt})$ qui peuvent être comparés aux valeurs expérimentales de $\delta(^{195}\text{Pt})$ des différents composés trinuécléaires de formule générale [Pt₃(μ-X)₃L₃].

Ces composés sont caractérisés par la formation des liaisons (Pt-L) de type π-accepteur avec X = CO ou X = SO₂. Les ligands ayant des orbitales moléculaires antiliantes vides peuvent accepter des électrons des orbitales remplies de type d du platine. On constate que les plus basses orbitales sont susceptibles de se combiner avec les orbitales de même symétrie du métal.

On voit clairement que la densité électronique du platine est responsable du déplacement chimique. C'est l'un des facteurs les plus importants pour que cette molécule résonne à champ faible ou à champ fort. En effet, plus la densité électronique sur le platine est grande, plus le composé résonne vers le champ fort.

a)

Molécules	Pauli	σ_{Para}	σ_{Diam}	σ_{CF}	σ_{Tot}	δ	Exp [5,12]
Pt ₃ [(μ -CO) ₃ (CO) ₃]	BP	-5475	10543	-34	5033	-4569	-4581
	BLYP	-5533	10543	-141	4869	-4308	
Pt ₃ (μ -CO) ₃ (CO) ₃] ₂	BP	-6013	10545	341	4873	-4409	-4500
	BLYP	-5140	10546	-419	4987	-4426	
Pt ₃ [(μ -CO) ₃ (CO) ₃] ₃	BP	-6014	10555	196	4737	-4273	-4463
	BLYP	-5273	10542	-53	5216	-4519	
	BP	-5646	10538	293	5185	-4721	-5045
	BLYP	-5262	10544	-35	5247	-4686	
Pt ₃ [(μ -CO) ₃ (CO) ₃] ₄	BP	-5812	10560	57	4805	-4341	-4426
	BLYP	-5816	10561	-0.768	4744	-4183	
	BP	-5240	10560	89	5409	-4945	-5078
	BLYP	-4834	10545	-44	5667	-5106	
Pt ₃ (μ -CO) ₃ (PEt ₂ Bu) ₃	BP	-5296	10549	-94	5176	-4391	-4445
	BLYP	-5320	10549	-92	5137	-4440	
Pt ₃ (μ -CO) ₃ (PiPr ₃) ₃	BP	-6010	10557	240	4786	-4322	-4435
	BLYP	-5906	10553	501	5145	-4584	
Pt ₃ (μ -CO) ₂ (SO ₂) (PiPr ₃) ₃	BP	-5958	10560	145	4748	-4283	-3978
	BLYP	-6009	10560	155	4705	-4144	
	BP	-6272	10562	601	4891	-4427	-4584
	BLYP	-6322	10562	612	4852	-4291	

b)

Molécules	Zora	σ_{Para}	σ_{Diam}	σ_{SO}	σ_{Tot}	δ	Exp [5,12]
$\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3]$	BP	-5096	10550	-428	5026	-4241	-4581
	BLYP	-5148	10550	-438	4964	-4267	
$\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3]_2$	BP	-5099	10491	-135	5216	-4431	-4500
	BLYP	-5280	10556	-89	5187	-4490	
$\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3]_3$	BP	-5273	10544	-53	5218	-4433	-4463
	BLYP	-5949	10550	-8	4593	-3896	
	BP	-4908	10540	8	5640	-4855	-5045
	BLYP	-5020	10549	-110	5419	-4722	
$\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3]_4$	BP	-5293	10545	-27	5225	-4440	-4426
	BLYP	-5328	10545	-30	5187	-4490	
	BP	-4798	10539	-42	5699	-4914	-5078
	BLYP	-5219	10555	124	5460	-4763	
$\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PEt2Bu})_3$	BP	-5296	10549	-94	5176	-4391	-4445
	BLYP	-5320	10549	-92	5137	-4440	
$\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PiPr3})_3$	BP	-5584	1055	-38	4929	-4144	-4435
	BLYP	-5627	10551	-24	4901	-4204	
$\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{SO}_2)(\text{PiPr3})_3$	BP	-588	10552	-166	4398	-3613	-3978
	BLYP	-6035	10552	-157	4359	-3662	
	BP	-5908	10553	65	4711	3926	-4584
	BLYP	-5962	10553	81	4672	-3975	

Tableau.6. Déplacements chimiques de RMN de ^{195}Pt en (ppm) des complexes $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3]_n$ ($n = 1, 2, 3$ et 4) et $(\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_{3-n}(\mu\text{-SO}_2)_n(\text{Pr}_3))$
a) avec le formalisme Pauli
b) avec le formalisme Zora

A partir des résultats des différents tableaux, nous remarquons que les contributions diamagnétiques restent inchangées. Les changements significatifs des contributions

paramagnétiques, du contact de fermi ou du spin orbite sont responsables dans la détermination des valeurs σ_{tot} et δ .

On notera que le déplacement chimique δ (^{195}Pt) du monomère est proche de celui du dimère. De façon générale, la migration des champs forts vers les champs faibles pour les complexes $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3]_n$ où $n = 1, 2, 3$ et 4 suit l'augmentation de n ; quand n augmente, le déplacement de δ (^{195}Pt) migre vers les champs faibles.

La substitution d'un ligand CO par un ligand SO_2 dans le composé $(\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_{3-n}(\mu\text{-CO})_n(\text{Pr}_3))$ diminue la densité électronique sur le métal. Ceci entraîne une migration vers champ moins fort.

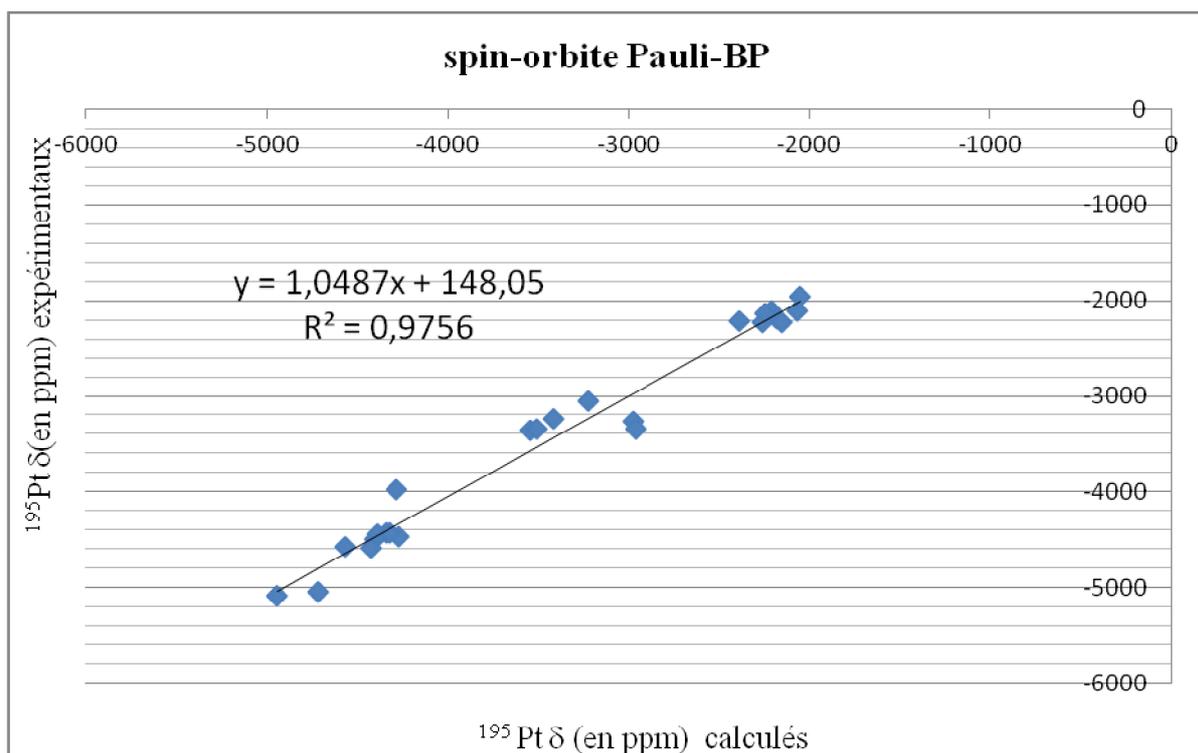
Le tableau 6a montre que les calculs réalisés par les deux fonctionnelles BP et BLYP dans le formalisme Pauli fournit un très bon accord entre les valeurs calculées et les données expérimentales. Ces valeurs sont traduites par une sous-estimation de l'ordre 0.26% à 3.5%, à l'exception de $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3]_3$ qui présente une surestimation de 6.4%.

De manière générale, le formalisme Zora donne aussi un bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux calculés. Cependant, la surestimation des valeurs obtenue pour les quatre composés varie dans l'intervalle de 5.2% -13.28%. Le formalisme Pauli reproduit mieux les résultats expérimentaux car il prend en considération l'effet de masse et le terme de contact de fermi qui est traduit par son effet relativiste sur les atomes lourds.

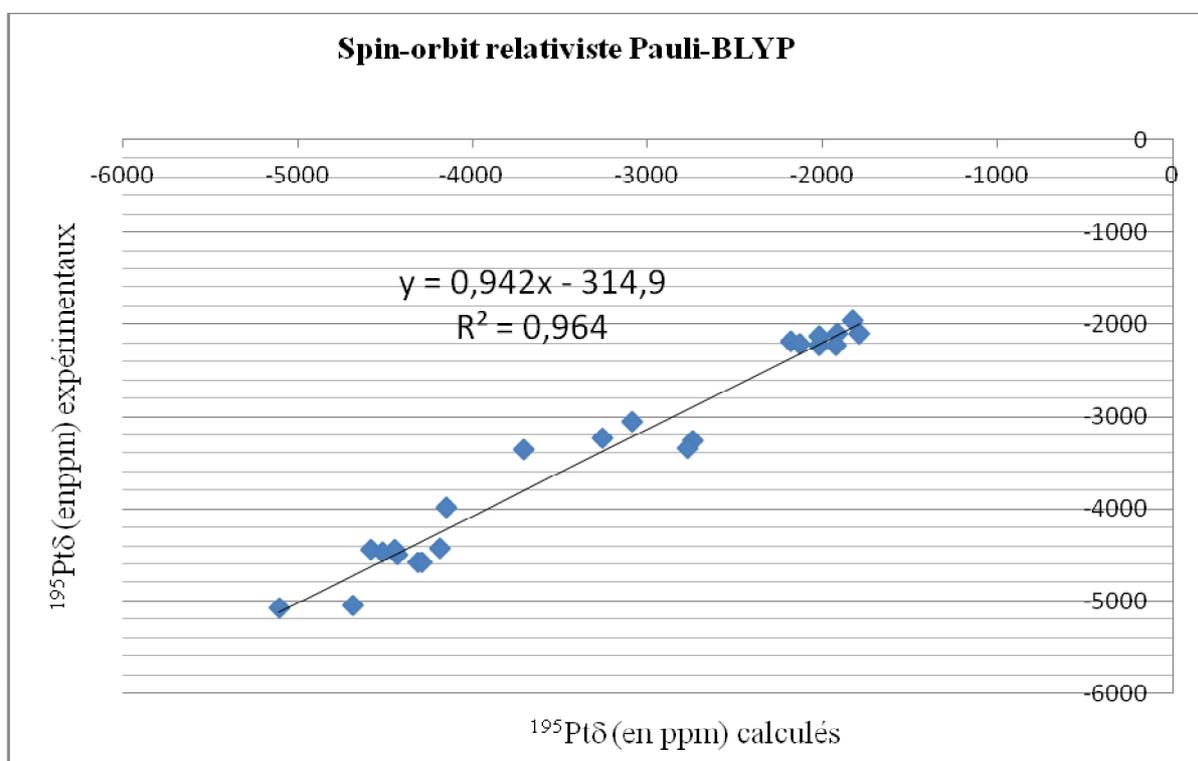
La figure .4. représente les valeurs calculées de déplacements chimiques en fonction des valeurs expérimentales pour les complexes à base triangulaires avec les deux formalismes, a) avec Pauli-BP, b) avec Pauli-BLYP, c) avec Zora-BP et d) avec Zora-BLYP.

La régression linéaire, représentée par la figure .4., montre une validation des résultats calculés en fonction des données expérimentales.

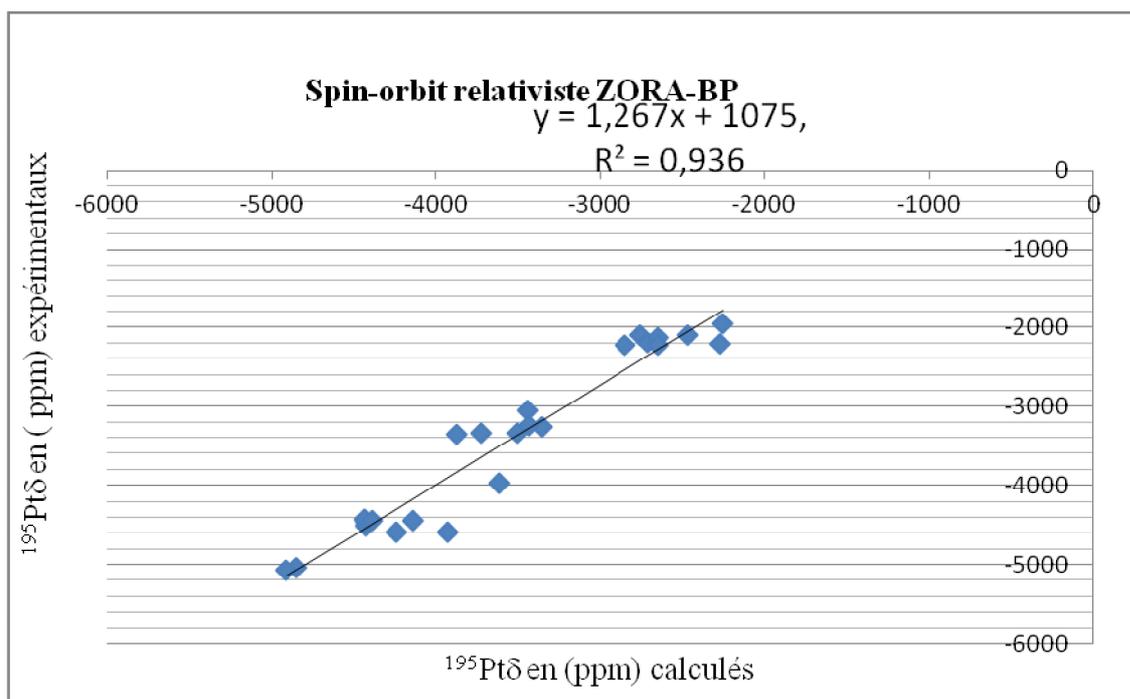
(a)



b)



c)



d)

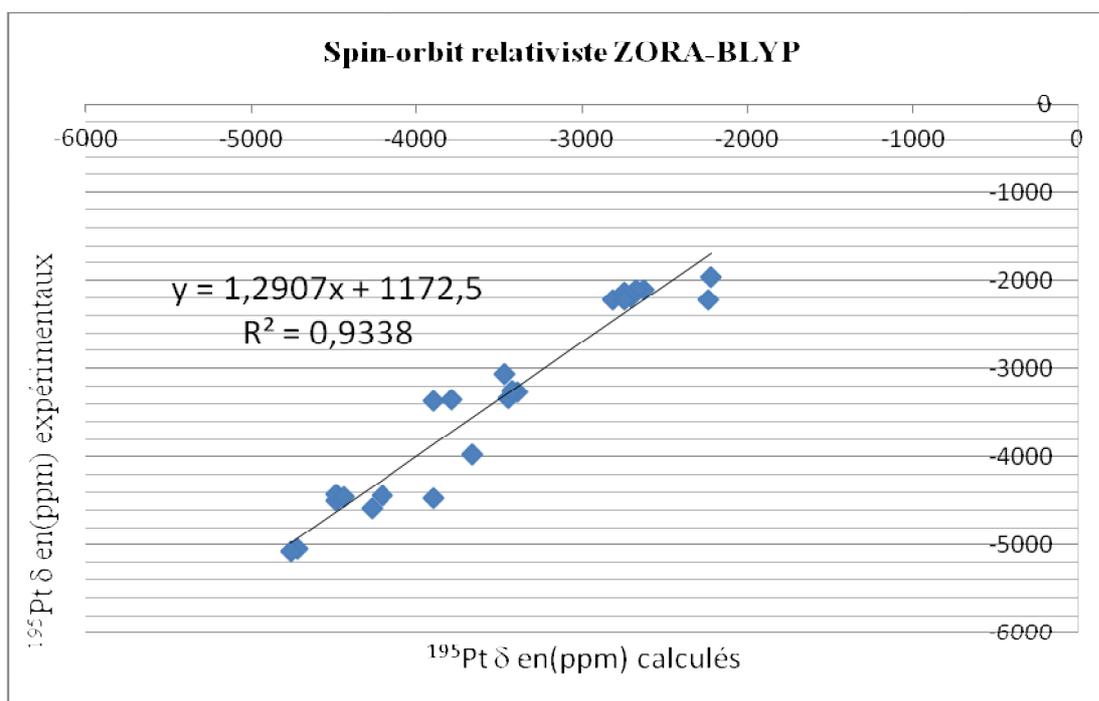
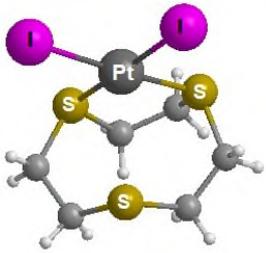


Figure.4. Valeurs calculées de déplacements chimiques en fonction des valeurs expérimentales de déplacements chimiques pour les complexes à base triangulaires

- a) avec le formalisme Pauli-BP
- b) avec le formalisme Pauli-BLYP
- c) avec le formalisme Zora-BP
- d) avec le formalisme Zora-BLYP

Ce résultat concerne l'ensemble des valeurs obtenues pour les composés mono et tri-nucléaires à base de platine. On obtient une bonne adéquation sur les quatre graphes et la valeur de R^2 doit être comprise entre $R^2 = 0.975$ et $R^2 = 0.933$. Dans l'approche relativiste spin-orbite-Pauli avec la fonctionnelle GGA-BP, nous avons une régression $y=1.048x+148$ (avec le coefficient $R^2 = 0.975$); avec la fonctionnelle GGA-BLYP, nous obtenons une régression $y= 0.942x-314.9$ (avec le coefficient $R^2 = 0.964$). Les régressions obtenues dans le cadre spin-orbite-Zora avec GGA-BP et GGA-BLYP sont respectivement $y= 1.267x +1075$ (avec $R^2 =0.936$) et $y=1.290x +1120$ (avec $R^2 =0.933$).

Le but de ce travail étant de prévoir par extrapolation les déplacements chimiques de plusieurs molécules à base de platine, à titre d'exemple, nous avons testé la méthode de calcul sur trois composés de formule $[Pt(9S_3)X_2]$ avec $9S_3 = 1,4,7$ -trithiacyclononane et $X = Cl^-, Br^-, I^-$ [13].

Les composés	Valeurs expérimentales (en ppm)[13]	Valeurs calculées (prévues en ppm)
 Pt(9S ₃)I ₂	-4147	BP/PAULI -4098 ppm BLYP/PAULI -4068 ppm BP/Zora -4122 ppm BLYP/Zora -4082 ppm
 Pt(9S ₃)Cl ₂	-3779	BP/Pauli -3747 ppm BLYP/Pauli -3677 ppm BP/Zora -3831 ppm BLYP/Zora -3797 ppm

 <p>Pt(9S₃)Br₂</p>	<p>-3605</p>	<p>BP/Pauli -3581ppm BLYP/Pauli -3290 ppm BP/Zora -3694 ppm BLYP/Zora -3663ppm</p>
---	--------------	--

Tableau 7. Prédiction des valeurs calculées pour les molécules [Pt(9S₃)X₂] (9S₃ = 1,4,7-trithiacyclononane et X = Cl⁻, Br⁻, I⁻)

Comme le montre les résultats trouvés reportés dans le tableau 7, nous constatons que les valeurs des déplacements calculés sont tout à fait satisfaisantes par rapport aux valeurs expérimentales.

4. Conclusion

A travers le code ADF, nous avons appliqué la théorie de la fonctionnelle de la densité aux calculs de la RMN du platine. Nous montrons l'importance des effets relativistes dans ce type de calcul ; le formalisme Pauli reproduit mieux les résultats expérimentaux. Il prend en considération l'effet de masse-vitesse. L'usage de la méthode ZORA dans les calculs des éléments lourds se popularise mais les résultats sont dans la plupart des cas supérieurs à ceux obtenus avec le formalisme Pauli.

La contribution diamagnétique apparaît dans tous les composés avec une valeur très importante. La variation de la contribution paramagnétique du terme spin orbite ou contact de fermi est responsable de la valeur du déplacement chimique des composés étudiés.

Références

- [1] F. D. Rochon , V. Buculei, *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2004) 2218–2230
- [2] F. D. Rochon , C. Bonnier, *Inorganica Chimica Acta*, 360 (2007) 461–472.
- [3] J.C. Calabrese, L.F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Mantrinengo, *J. Am. Chem. Soc.*, 96(1974)2614
- [4] G. Longoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.*, 98(1976)7225
- [5] R. Ros, A. Tassan, G. Laurency, R. Roulet, *Inorganica Chimica Acta*, 303(2000)94-99
- [6] ADF2006.01 (SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>).
- [7] G. Te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C.F. Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, Chemistry with ADF, *J. Comput. Chem.*, 22 (2001), pp. 931–967.
- [8] C. F. Guerra, J.G. Snijders, G. Te Velde, E.J. Baerends, Towards an Order-N DFT Method, *Theor. Chem. Acc.*, 99 (1998), pp. 391–403
- [9] D. Zeroka, H.F. Hamerka, Calculation of Magnetic Shielding Constants of Diatomic Molecules. I. General Theory, *J. Chem. Phys.*, 1966, 45, 300–311
- [10] S. I. Kerrison, P. I. Sadler. 1. *Magnet. Reson.*, 31, 321 (1978).
- [11] C. Tessier et F. D. Rochon. *Inorg. Chim. Acta* 25, 295 (1999).
- [12] D. Michael, P. Mingos, W. Robert, M. Wardle, *Transition. Met. Chem.*, 10(1985) 441-459.
- [13] J .G. Grant, G .C. Brandow, F.D. Galas, P.J. Davis, T .W. Pennington *Polyhedron*, 20 (2001) 3333–3342.

CHAPITRE IV

Structures et propriétés d'agrégats d'argent pur
Ag_n(n=2-9)

1 Introduction

Dans la littérature, nous relevons un nombre de plus en plus croissant d'études expérimentales et théoriques concernant les agrégats de métaux nobles en raison de leurs propriétés différentes de celles des métaux à l'état massif, et leur configuration électronique unique $nd^{10}(n+1)s^1$ en font des systèmes intermédiaires entre les métaux alcalins et les métaux de transition.

Parmi ces agrégats, un intérêt particulier a été porté sur ceux d'argent. Ce métal de transition ne possède pas des propriétés catalytiques et magnétiques très particulières, mais il présente un grand intérêt dans les recherches fondamentales et aussi dans des applications dans la photographie[1].

2 Optimisation de géométrie

Pour choisir une méthode de calculs, nous avons procédé à plusieurs tests sur des fonctionnelles et des bases adaptées au système étudié. La comparaison avec les valeurs expérimentales de spectroscopie nous indique que les fonctionnelles CAM-B3LYP[2] et LC-M06L[3] avec une grande base QZVP donnent les meilleurs résultats. Les calculs d'optimisation de la géométrie sont effectués avec le programme Gaussian 09 en utilisant l'interface graphique développée par A.R. Allouche et nommée GABEDIT [4].

Le tableau.1. correspond aux distances entre plus proches voisins dans les agrégats Ag_n .

Agrégats	Ag-Ag [CAMB3LYP]	Ag-Ag [LC-M06L]	Ag-Ag[5]	Ag-Ag[2]	exp [5]
Ag₂	2.56	2.51	2.55	2.61	2.53
Ag₃	2.62 3.05	2.63 2.84	2.62-3.12	2.63-2.89	
Ag₄	2.75 2.60	2.68 2.56	2.61-2.75	2.80-2.84	
Ag₅	2.71 2.76 2.69	2.65 2.70 2.63	2.68-2.76	2.75-2.81	

Ag₆	2.69	2.64	2.67-2.78	2.75-2.82	
	2.80	2.72			
Ag₇	2.80	2.73	2.78-2.96	2.81-2.82	
	2.81	2.74			
Ag₈	2.78	2.72	2.74-2.86	2.79-2.82	
	2.84	2.76			
Ag₉	2.82	2.74		2.78-2.88	-
	2.83	2.73			
	2.73	2.76			
	2.72	2.70			
	2.87	2.69			

Tableau.1. Distances entre plus proches voisins dans les agrégats neutres Ag_n ($n \leq 9$)

L'analyse du tableau.1. montre que le calcul de la longueur de distance Ag-Ag du dimère Ag₂ est de 2.51 Å par la méthode LC-M06L/QZVP ; elle est en bon accord avec la valeur expérimentale de 2.53 Å[5].

Comme il à été observé dans d'autres études [6, 7], la précision sur les longueurs de liaisons varie de 0.79% à 3.16%. La comparaison avec les études théoriques effectuées précédemment sur les agrégats Ag_n ($n=2-6$) montre que nos résultats sont en bon accord avec les études de M.A. Tafoughoualt et son équipe[7]. Pour Ag_n ($n=7-9$), on observe une bonne correspondance avec les travaux de Bonñić-Koutecky et collaborateurs [6].

3 Propriétés énergétiques des agrégats d'argent Ag_n

3.1 L'énergie de liaison de Ag_n

Nous avons calculé l'énergie de liaison pour l'isomère le plus stable de chaque taille; E_{liaison} varie en fonction de n. Cette énergie est une indication importante reliée directement à la stabilité des agrégats. Par définition, elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir au système pour la dissociation complète des molécules.

L'énergie de liaison par atome pour les agrégats d'argent est donnée par :

$$E_l = -[E(\text{Ag}_n) - n \cdot E(\text{Ag})]/n$$

La figure.2. montre l'évolution de l'énergie de liaison par atome en fonction de n. Pour les agrégats Ag_n étudiés, nos résultats montrent que les valeurs calculées sont surestimées par rapport à celles trouvées dans l'expérience pour les agrégats Ag_2 et Ag_3 [8, 9].

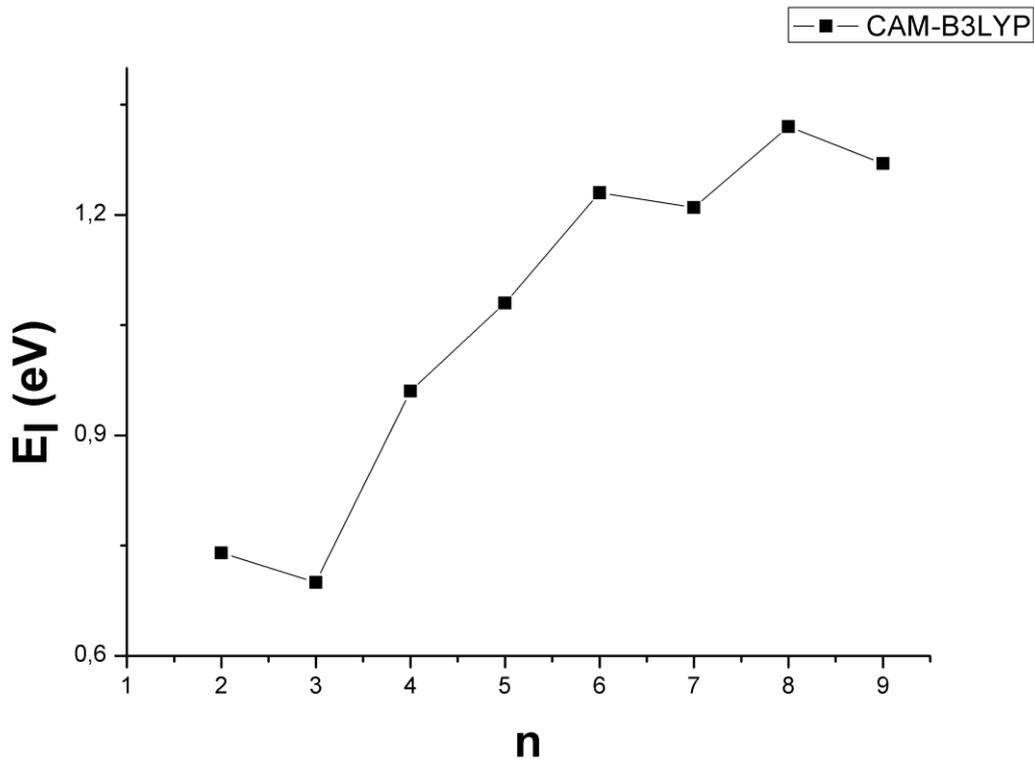


Figure.2. Evolution de l'énergie de liaison par atome E_l des agrégats neutres Ag_n ($n \leq 9$) en fonction de la taille

L'énergie de liaison augmente rapidement avec le nombre d'atome pour $n = 3 - 6$ en présentant une légère oscillation paire-impair. Cette oscillation traduit une stabilité plus forte des agrégats ayant une couche électronique fermée par rapport aux agrégats à couche ouverte.

3.2 Potentiel d'ionisation vertical (PI_v)

Les calculs des potentiels d'ionisation (PI_v), peuvent être utilisés pour identifier de façon indirecte les isomères présentés dans l'expérience. Par définition, le potentiel d'ionisation vertical (PI_v) est la différence entre l'énergie du cation à l'énergie du neutre ; il est égal à :

$$\text{PI}_v = E(\text{Ag}_n^+) - E(\text{Ag}_n)$$

Les valeurs expérimentales pour PI_v ont été publiées par Jackschath [10] pour des agrégats purs neutres avec $n \leq 36$.

Dans le Tableau.2., les potentiels verticaux calculés au cours de notre travail sont présentés comparativement aux calculs précédents [7,11] et aux valeurs expérimentales. Elles sont surestimées pour les agrégats Ag_3 et Ag_7 de 6.45 % et de 10.78% . Elles sont sous-estimées pour les autres agrégats étudiés qui varient dans l'intervalle de 0.6% à 4.22%. La fonctionnelle CAM-B3LYP reproduit mieux l'expérimental. Nos valeurs calculées pour le potentiel vertical (PI_v) sont plus petites que celles obtenues par M.A. Tafoughalt par le code SIESTA et René Fournier [7,11].

Agrégats	(PI_v)CAM-B3LYP	(PI_v) LC-M06L	(PI_v)[7]	(PI_v)[11]	Exp[10]
2	7.67	7.91	8.02	8.58	7.60
3	5.80	5.87	6.15	6.34	6.2
4	6.63	6.83	6.70	7.16	6.65
5	6.12	6.45	6.38	6.74	6.35
6	7.07	7.56	7.19	7.48	7.15
7	5.71	6.3	6.20	6.50	6.40
8	6.80	7.31	7.40	7.50	7.10
9	6.04	6.58	-	5.88	6.00

Tableau.2. Potentiels d'ionisation vertical PI_v pour Ag_n ($n \leq 9$) en eV

Sur la figure .3., nous avons comparé les résultats expérimentaux et les résultats calculés. La fonctionnelle CAM-B3LYP reproduit mieux les valeurs l'expérimentales, sauf pour les agrégats Ag_4 et Ag_6 qui sont mieux évalués avec la fonctionnelle LC-M06L.

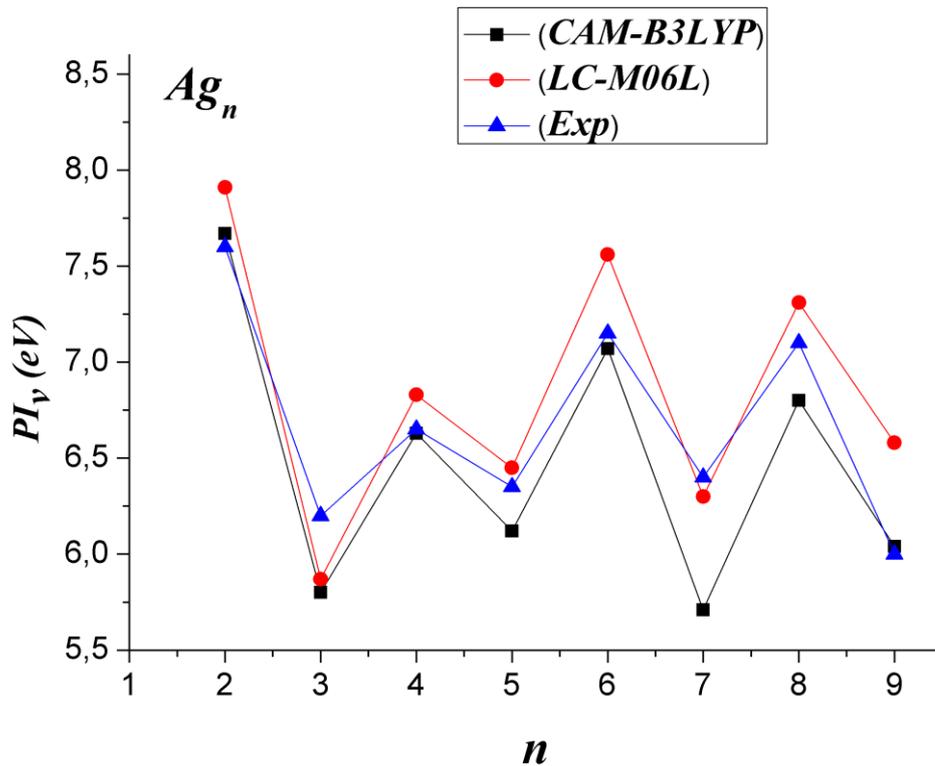


Figure.3. Evolution du potentiel d'ionisation vertical PI_V des agrégats neutres Ag_n ($n \leq 9$) en fonction de la taille.

4 Moment magnétique - Densité locale de spin

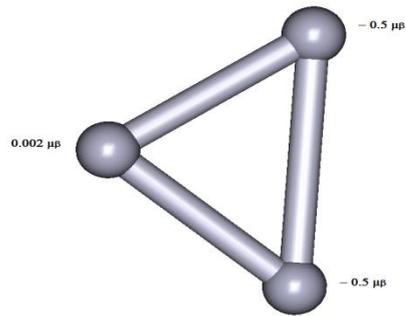
L'origine du magnétisme dans les atomes, les agrégats et les solides, vient principalement du courant associé au mouvement des électrons. Il provient du moment intrinsèque des électrons ou du magnétisme de spin. Le magnétisme est lié au comportement des électrons de valence.

Dans ce travail, nous avons calculé la densité magnétique locale de spin par atome au moyen de l'analyse de population naturelle NPA[12,13] qui correspond à la différence entre le nombre d'occupation des états de spin $-1/2$ et de spin $+1/2$.

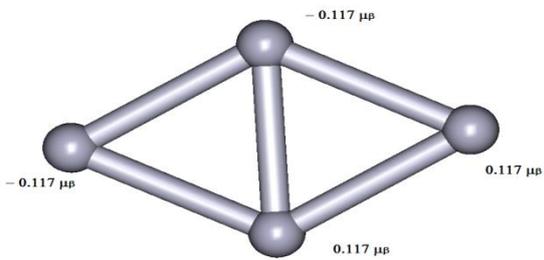
Sur la figure .4., le moment magnétique moyen par atome subit une diminution importante en fonction de la taille de l'agrégat. Le moment magnétique total varie entre de $0 \mu_\beta$ (singulet) et $1 \mu_\beta$ (doublet). Les agrégats d'argent Ag_n ($n=2-9$) sont donc faiblement magnétiques. Les calculs de μ_{tot} confirment les résultats obtenus par M.A. Tafoughoualt et son équipe [7].



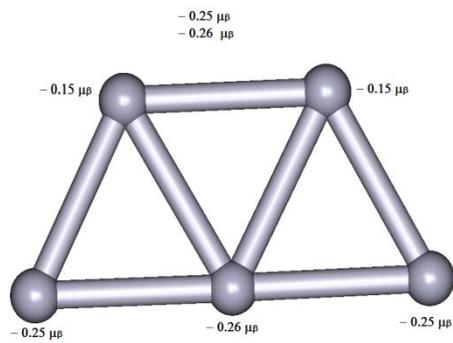
$Ag_2 (D_{\infty h})$



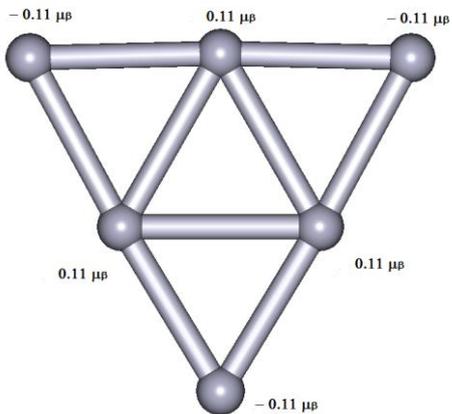
$Ag_3 (C_{2v})$



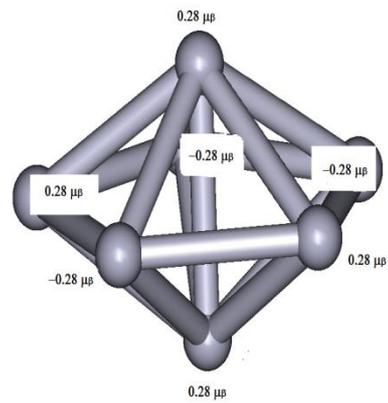
$Ag_4 (D_{2h})$



$Ag_5 (C_{2v})$



$Ag_6 (D_{3h})$



$Ag_7 (D_{5h})$

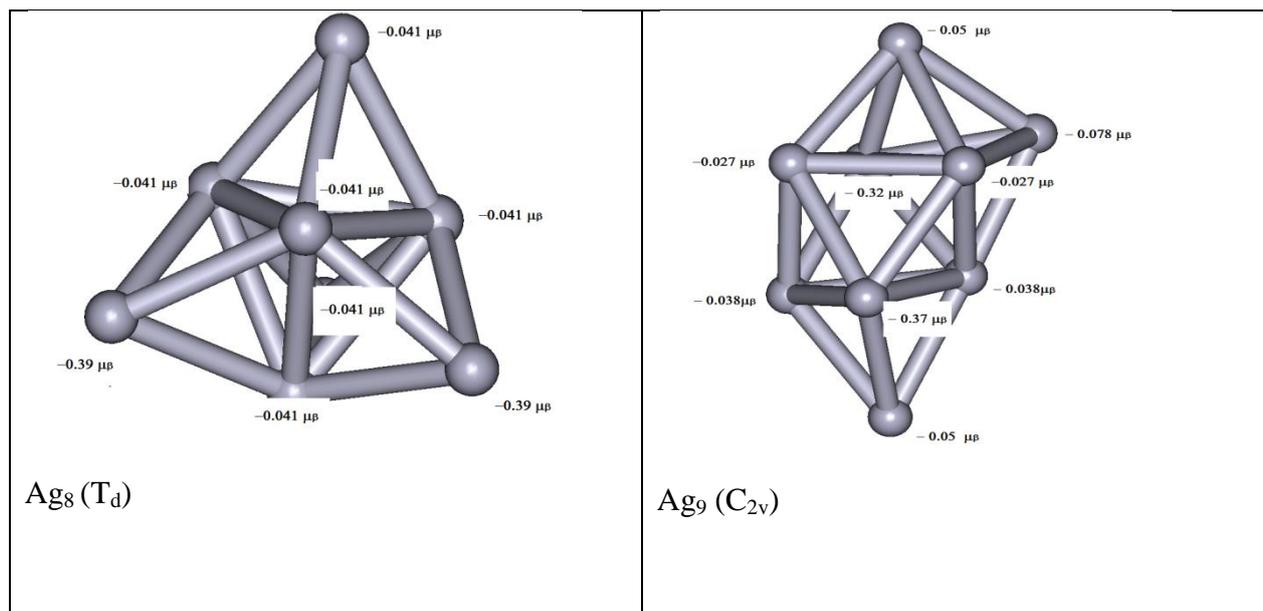
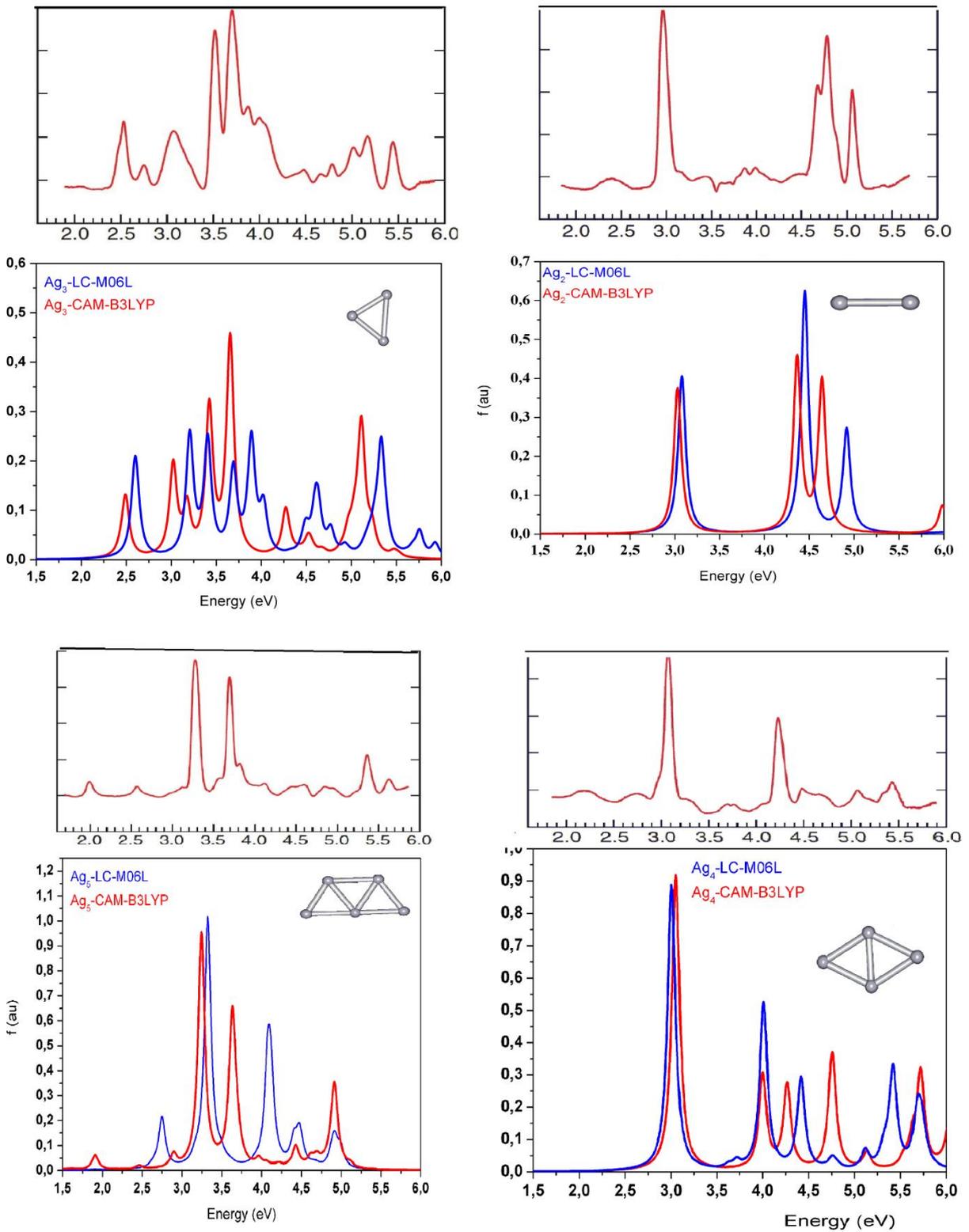


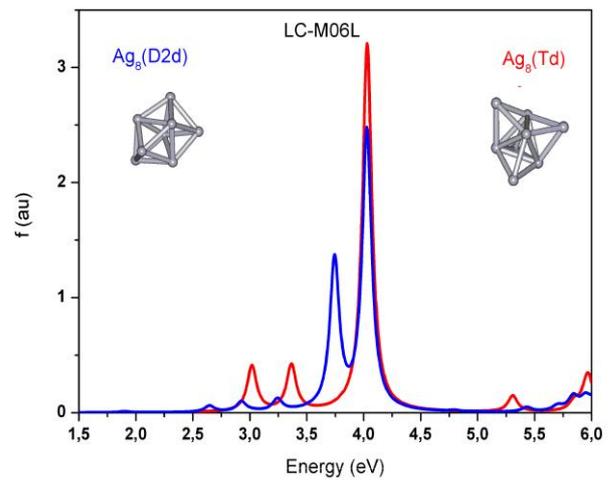
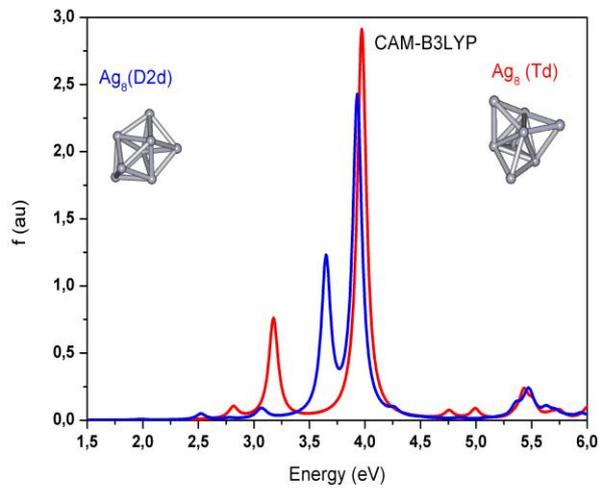
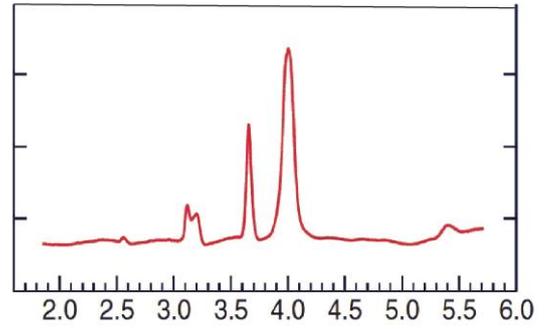
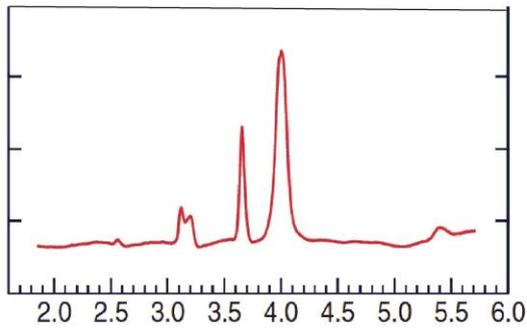
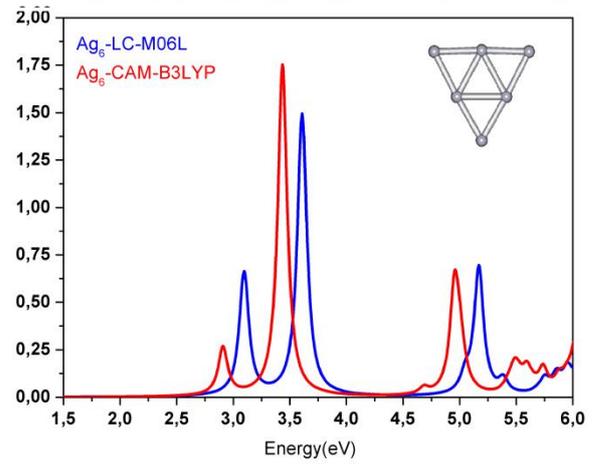
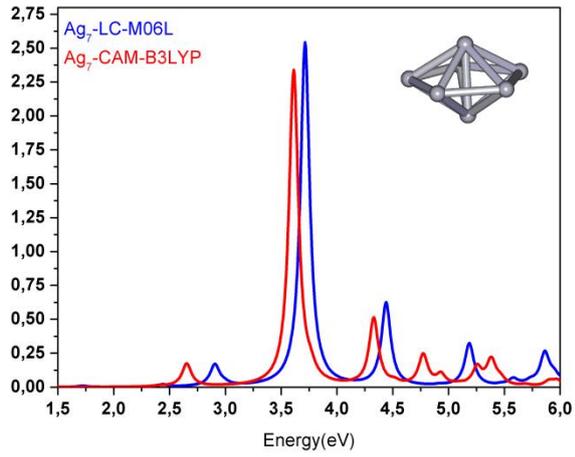
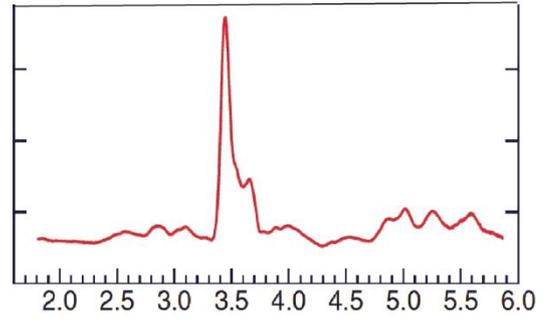
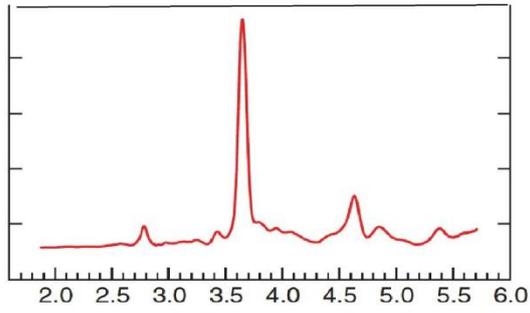
Figure 4. Densité magnétique locale de spin par atome (en μ_B/atome) obtenue pour les agrégats neutres Ag_n ($n \leq 9$) au moyen de l'analyse NPA

5 Spectre d'absorption UV-Visible: Calcul TD-DFT

Les agrégats d'argent présentent l'avantage de posséder un spectre d'absorption optique dans le domaine UV-visible. Les travaux de Bonačić-Koutecký [6] ont permis d'étudier les spectres d'absorption des petits agrégats d'argent neutres et ionisés dans le cadre de la méthode EOM-CC (linear response equation-of-motion). Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TDDFT, des études ont été effectuées récemment par Yabana et son équipe [14] et par Idrobo et son équipe [15] sur des agrégats d'argent neutres Ag_n ($n=2-9,11$) en utilisant une approximation d'échange-corrélation de type LDA. D'autres études récentes par G.F. Zhao et son équipe [16] ont utilisé la fonctionnelle Pw91 pour les agrégats Ag_n . M. Harb et coll. [17,18] ont calculé l'absorption optique des agrégats d'argent Ag_n ($n=4-22$) en utilisant la fonctionnelle BP86. S. Lecoutre et coll. [19] ont étudié des petits agrégats d'argent Ag_n ($n=1-9$) dans la matrice de néon avec la fonctionnelle B3LYP et la base def2-TZVP pour déterminer l'absorption ultra-violet visible.

La Figure.5. montre les spectres d'absorption des différents agrégats Ag_n étudiés ($n \leq 9$), calculés en TD-DFT avec les fonctionnelles CAM- B3LYP et LC-M06L.





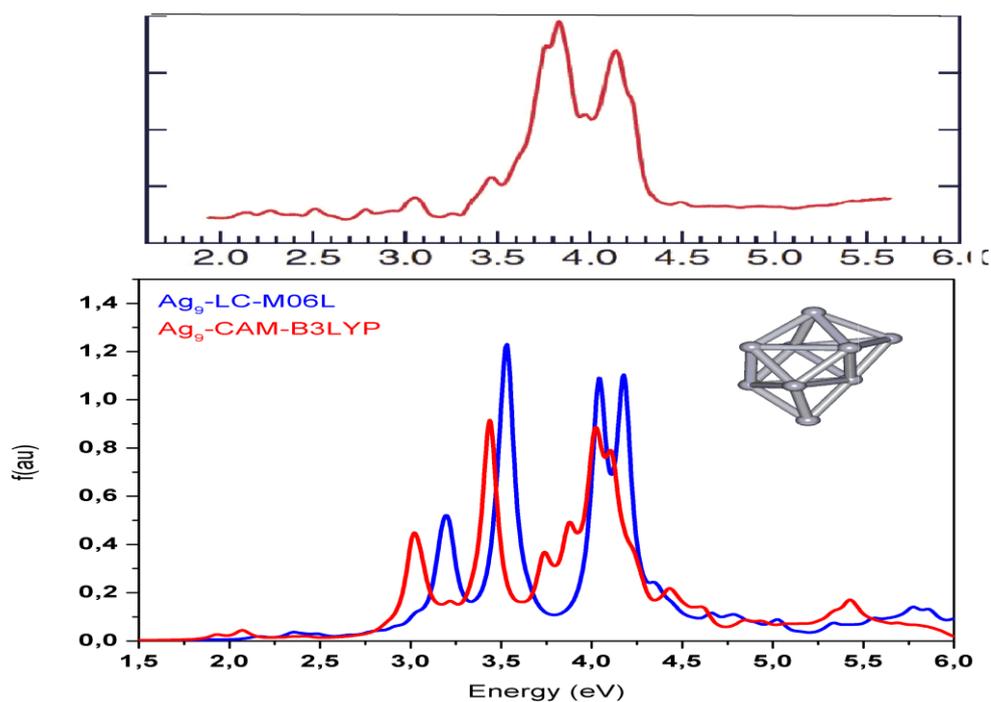


Figure.5. Spectres d'absorption des agrégats Ag_n ($n \leq 9$) calculés en TD-DFT avec les fonctionnelles CAM- B3LYP et LC-M06L.

Les agrégats	Valeurs des pics calculées		Valeurs des pics expérimentales
	CAM-B3LYP	LC-M06L	
Ag₂	3.02; 4.36; 4.64	3.07; 4.45; 4.91	2.96; 4.78; 5.07
Ag₃	2.49;3.02;3.42;3.65;4.27	2.59;3.2;3.4;3.68;4.49	2.53;3.07;3.51;3.71;4.12;4.23
Ag₄	3;4.01;4.41;5.54	3.05;4.26;4.75	3.07;4.23;4.48
Ag₅	3.24;3.63;3.69;3.96	3.20;3.30;3.73	3.11;3.27;3.69;3.81
Ag₆	2.91;3.43;4.95	3.09;3.60	3.45;3.53;3.65
Ag₇	3.65;3.61;4.33;4.77	3.71;4.44	3.46;3.79;4.48;4.63
Ag₈ (T_d)	3.17;3.97	3.01;3.36;4.03	3.12; 3.65; 4
Ag₈ (D_{2d})	3.05; 3.64 ;3.93	3.24; 3.74; 4.02	3.12 ; 3.65; 4
Ag₉	3.06;3.43;3.73;3.87;4.01;4.22	3.17; 3.48; 3.53; 4.03; 4.17.	3.05;3.47;3.65;3.73;3.84;4.14

Tableau.3. Principaux pics illustrés dans les spectres d'absorption des Ag_n ($n \leq 9$) calculés en TD-DFT avec les fonctionnelles CAM- B3LYP et LC-M06L

Nous présentons la comparaison entre les spectres théoriques et les spectres expérimentaux trouvés dans la littérature pour les agrégats d'argent Ag_n ($n= 2- 9$). Les calculs ont débuté avec des tests sur les agrégats d'argent Ag_2 et Ag_4 pour choisir la fonctionnelle et la base. La comparaison aux données expérimentales a permis de sélectionner les fonctionnelles CAM-B3LYP et LC-M06L. Nous avons calculé les spectres d'absorption UV-visible des agrégats d'argent purs neutres Ag_n ($n= 2- 9$), en phase gazeuse dans une gamme d'énergie comprise entre 1,5 et 6 eV. Les spectres obtenus pour les isomères les plus stables sont reportés dans la figure .5. Chaque spectre est représenté par la force d'oscillateur en fonction de l'énergie d'excitation.

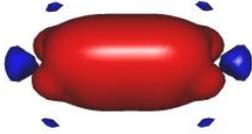
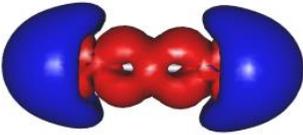
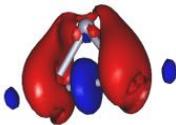
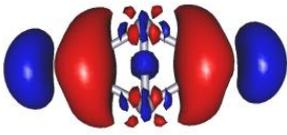
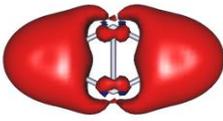
La comparaison des spectres calculés avec les spectres expérimentaux nous indique que la fonctionnelle CAM-B3LYP donne les meilleurs résultats. La somme des deux spectres Ag_8 dans la symétrie (T_d) et (D_{2d}) nous donne le spectre expérimental, ce qui confirme la présence de ces deux isomères dans l'expérience.

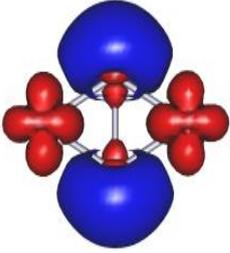
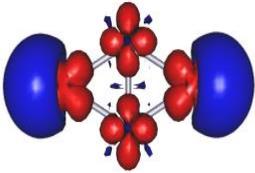
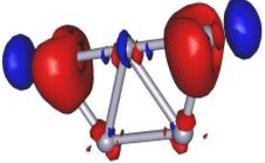
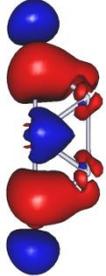
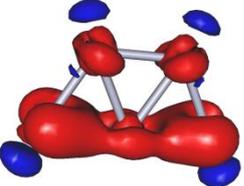
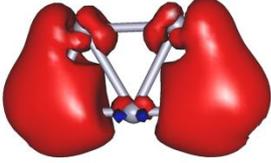
Avec une comparaison entre les spectres d'absorption expérimentaux et les spectres d'absorption théoriques pour les agrégats Ag_n ($n\leq 9$), on trouve que la fonctionnelle qui reproduit mieux l'expérience est CAM-B3LYP. Ce résultat est une amélioration importante par rapport aux études publiées précédemment, avec l'utilisation des fonctionnelles de type LDA, GGA ou hybride.

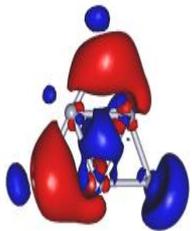
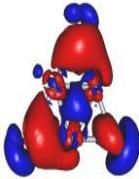
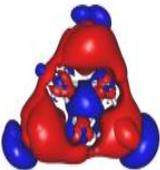
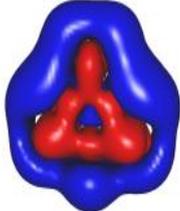
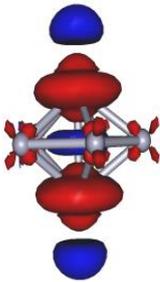
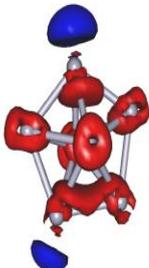
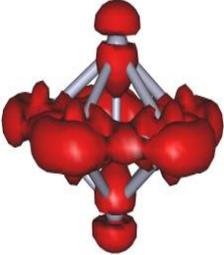
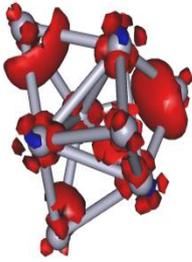
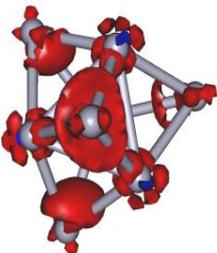
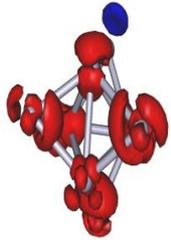
Les spectres expérimentaux sont caractérisés par une convergence vers une bande d'absorption principale qui est relativement large, entre 3.2 et 3.8 eV, et est accompagnée de plusieurs pics moins intenses.

Le tableau .3.montre que les spectres d'absorption d'argent pur ; ils sont caractérisés par une forte réponse optique dans la gamme d'énergie comprise entre 3.0 et 4.5eV.

6 Analyse des excitations électroniques

<p>Ag₂</p>	 <p>4.36 eV</p>	 <p>4.64 eV</p>	
<p>Ag₃</p>	 <p>2.49 eV</p>	 <p>3.02 eV</p>	 <p>3.65 eV</p>
<p>Ag₄</p>	 <p>3 eV</p>	 <p>4.41 eV</p>	

	 <p>5.11 eV</p>	 <p>5.31 eV</p>	
Ag5	 <p>3.22 eV</p>	 <p>3.15 eV</p>	
	 <p>2.05 eV</p>	 <p>4.85 eV</p>	

Ag ₆	 <p>3.43 eV</p>	 <p>4.95 eV</p>	
	 <p>4.99 eV</p>	 <p>5.48 eV</p>	
Ag ₇	 <p>2.65 eV</p>	 <p>3.61 eV</p>	 <p>4.32 eV</p>
Ag ₈	 <p>3.17 eV</p>	 <p>3.97 eV</p>	 <p>3.97 eV</p>

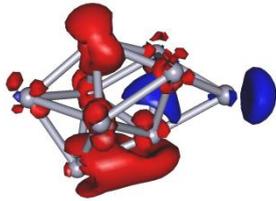
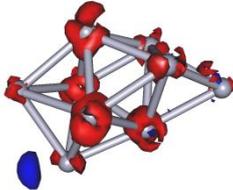
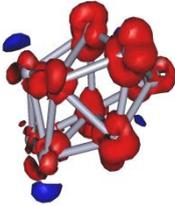
Ag ₉	 <p data-bbox="336 533 440 566">3.06 eV</p>	 <p data-bbox="794 562 898 595">3.43 eV</p>	 <p data-bbox="1171 580 1275 613">4.11 eV</p>
-----------------	--	---	--

Figure .6. Différence des densités électroniques entre les états excités et fondamentaux pour les pics principaux des agrégats Ag_n ($n \leq 9$) avec CAM-B3LYP.

La méthode d'analyse des excitations est utile pour identifier l'excitation électronique ; elle est particulièrement responsable de pic observé lorsqu'il y a mélange entre elles. Cette méthode est basée sur la différence de la densité électronique entre l'état excité et l'état fondamental.

La figure.6. présente les principaux résultats pour les agrégats ($Ag_n \leq 9$). Les transitions de l'agrégat Ag_2 indique une petite contribution positive et une grande contribution négative de type p. Pour Ag_3 , il y a une faible transition électronique due aux excitations des orbitales de type d et sp hybridé ; ces contributions sont toujours locales, avec contribution positive et négative sur chaque atome. A partir de l'agrégat Ag_4 , les transitions principales trouvées sont essentiellement dues aux excitations d'orbitales internes de type s et d. Pour les agrégats Ag_5 , Ag_6 , Ag_7 et Ag_9 , les transitions électroniques principales sont dues aux excitations d'orbitales internes d et la plus marquée est l'excitation externe pour l'orbitale de type s.

Les densités d'orbitales de type d sont bien localisées sur les atomes. Les orbitales de type s sont distribuées parfois à l'excitation de la cage formée par les atomes d'argent. Les états excités, obtenus par la méthode TD-DFT, donnent une description détaillée des orbitales responsables aux transitions d-sp.

7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons procédé à l'optimisation géométrique complète des agrégats d'argent Ag_n ($n \leq 9$), en utilisant deux fonctionnelles, CAM-B3LYP et LC-M06L, avec une grande base QZVP. Nous avons aussi déterminé les propriétés énergétiques et magnétiques qui donnent des résultats satisfaisants avec la fonctionnelle CAM-B3LYP. La comparaison avec les résultats de la littérature pour ces agrégats nous a permis de confirmer la validation de l'approche théorique choisie dans ce travail.

Pour les propriétés optiques, nous avons étudié des agrégats neutres Ag_n ($n \leq 9$), en phase gazeuse dans le cadre de la méthode de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TDDFT. Les spectres calculés sont en très bon accord avec l'expérience.

Références

- [1] R.S. Eachus, A.P. Marchetti, A.A. Muentner, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 50 (1999) 117.
- [2] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.*, 393 (2004), pp. 51–57
- [3] Y. Zhao, D.G. Truhlar; A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions; *J. Chem. Phys.*, 125 (2006), pp. 194101–194118
- [4] A. R. Allouche, GABEDIT is a free graphical user interface for computational chemistry packages. It is available from <http://gabedit.sourceforge.net>.
- [5] Simard, B., Hackett, P.A., James, A.M., and Langridge-Smith, P.R.R. (1991) ,The bond length of silver dimer, *Chem. Phys. Lett.* 186,415-422
- [6] V. Bonñacić-Koutecky, L. CeSpiva , P. Fantucci, J. Kouteckg, *J. Chem. Phys.* 98 (1993), 7981-7995
- [7] M.A. Tafoughalt , M.Samah ,*J. Physica B* 407 (2012), 2014–2024.
- [8] Morse, M.D. (1986) Clusters of transition-metal atoms, *Chem. Rev.* 86, 1049-1109.
- [9] Hilpert, K. and Gingerich, K.A. (1980) Atomization enthalpies of the molecules CU₃,Ag₃, and AU₃,*Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84,739-745.
- [10] Jackschath, C., Rabin, I., and Schulze, W. (1992) Electron impact ionization of silver clusters Ag_n, n <36, *Z. Phys. D - Atoms, Molecuks and Clusters* 22,517-520.
- [11] René Fournier, *J. Chem. Phys.* 115, 2165 (2001)
- [12] A.E.Reed, F.Weinhold, *J.Chem.Phys.* 78 (1983) 4066-4073.
- [13] A.E.Reed, R.B.Weinstock, F.Weinhold, *J.Chem.phys.* 83 (1985) 735-746.
- [14] K.Yabana, G.F.Brtsch, *phys. . Rev. A* 60, (1999)3809.
- [15] J.C.Idrobo, S.Ögüt, J.Jellinek, *phys. . Rev.B* 72 (2005)085445.
- [16] G.F.Zhao, Y.Lei, Z.Zeng, *Chem. Phys.* 327(2006) 261-268.
- [17] M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, *Chem. Phys, Lett.* 449 (2007)38-43.
- [18] M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, A. Rydlo, S. Lecoultre et al. *J. Chem. Phys.* 129, 194108 (2008).
- [19] S. Lecoultre, A. Rydlo, J. Buttet , C. Félix, , S.Gilb *J. Chem. Phys.* 134, 184504 (2011).

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse est consacré à l'étude du magnétisme moléculaire lequel se résume aux calculs de déplacements chimiques pour les agrégats de platine et du moment magnétique pour les agrégats d'argent.

Dans la première partie qui concerne l'étude par la méthode DFT de deux familles de complexes de platine présentant des propriétés magnétiques intéressantes dans le domaine de la résonance magnétique nucléaire, de formule $\text{Pt}(\text{XY})_2\text{Z}_2$ avec $\text{X} = \text{Me}, \text{Ethyl}, \text{isoPr}, \text{But}, \text{Phényl}$, $\text{Y} = \text{NH}_2, \text{NH}$ et $\text{Z} = \text{I}, \text{Cl}$; et $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3]^{2-n}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) et $(\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_{3-n}(\mu\text{-SO}_2)_n(\text{PR}_3))$, nous avons montré que:

- les effets relativistes sont déterminants dans le calcul des propriétés magnétiques pour les complexes contenant des métaux lourds,
- le formalisme Pauli reproduit mieux les résultats expérimentaux,
- la contribution diamagnétique est la plus dominante dans tous les composés étudiés,
- la contribution paramagnétique et les termes spin-orbite et contact de fermi sont les paramètres qui influencent le calcul de la valeur du déplacement chimique.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons mené une étude théorique sur des agrégats d'argent de formule Ag_n ($n = 2$ jusqu'à 9) et nous avons constaté que :

- l'utilisation de fonctionnelles convenables telles CAM-B3LYP et LC-M06L associées à des bases étendues reproduisent de manière satisfaisante les potentiels d'ionisation, les énergies de liaison et le moment magnétique de chaque atome d'argent en fonction de la taille de l'agrégat.
- les propriétés optiques calculées dans le cadre TD-DFT sont en bon accord avec celles observées expérimentalement en UV-Visible,
- la technique des différences des densités électroniques nous a permis d'analyser et de caractériser les états excités pour chaque agrégat.

Annexe I

I- La théorie fonctionnelle de la densité

1. Fondements de la théorie

Le principe de la théorie fonctionnelle de la densité est basé sur la description d'un système moléculaire par la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui remplace la fonction d'onde. Le concept de cette théorie a été proposé par L.H Thomas[1] et E. Fermi[2] dans le but d'exprimer l'énergie en fonction de la densité électronique.

Hohenbeg et Kohn[3] ont proposé en 1964 l'existence d'une fonctionnelle de l'énergie E [$\rho(\mathbf{R})$] basée sur un principe variationnelle, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie fonctionnelle de la densité . Un peu plus tard, Kohn et Sham [4], ont proposé en 1965, un modèle qui est similaire aux équations de Hartree Fock, c'est à dire un ensemble des équations monoélectroniques

2. Le théorème de Hohenbeg et Kohn

Dans un système électronique, la densité électronique est définie par un nombre d'électrons N dans l'unité de volume.

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N..... (1)$$

Hohenbeg et Kohn ont proposé un formalisme énoncé sous forme de deux théorèmes :

2.1 Le premier théorème:

Dans ce théorème, ils ont montré que la détermination des énergies à l'état fondamental et celle des propriétés électroniques de l'état fondamental se font par la connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} du volume moléculaire.

La fonctionnelle $E[\rho]$ s'écrit sous la forme d'une contribution cinétique T_0 d'un système d'électrons sans interaction entre eux et de la contribution coulombienne d'un système classique:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + \int \rho(r) \nu(r)dr + E_{xc}[\rho](2)$$

$\nu(r)$ est le potentiel externe contenant les interactions avec les noyaux.

E_{xc} est appelée l'énergie d'échange et corrélation et est définie par :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] - T_0[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \dots\dots\dots(3)$$

2.2 Le deuxième théorème:

Basé sur le principe variationnel qui, appliqué à la fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ laquelle est minimale pour la densité exacte , il est donné par :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad \text{avec} \quad \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N \dots\dots\dots(4)$$

L'équation fondamentale de la DFT, donnée par le calcul de la dérivée de la fonctionnelle $E[\rho]$ laquelle est une équation de type Euler –Lagrange, correspond à :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \mu \dots\dots\dots(5)$$

3. La théorie de Kohn-Sham

W. Kohn et L.J. Sham ont proposé une méthode parallèle à celle du Hartree Fock. L'équation régissant un système d'électrons sans interactions dans un potentiel externe $v_{eff}(r)$ est :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + v_{eff}(r) = \mu \dots\dots\dots(6)$$

Le potentiel effectif v_{eff} est donné par la relation suivante :

$$v_{eff} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \dots\dots\dots(7)$$

v_{xc} est le potentiel d'échange et corrélation,

La différence entre l'équation (7) et celle de la théorie de Honberg et W.Kohn reste dans le cadre d'un système non interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $v_{eff}(r)$.

Dans l'équation de Kohn et Sham, l'intérêt est centré sur l'application du principe variationnel à l'ensemble des équations de Hartree Fock, comme suit:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \dots\dots\dots(8)$$

Les équations de Kohn et Sham et de Hartree Fock sont analogues et utilisées pour la résolution d'un système mono-électronique ; mais le formalisme de Kohn-Sham prend en considération la partie de corrélation qui n'est pas dans les équations de Hartree Fock.

II. La théorie fonctionnelle de densité dépendante du temps (TDDFT)

La théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) permet de donner un accès à l'étude des propriétés optiques (les états excités au moyen de la théorie de la réponse linéaire, polarisabilité et hyperpolarisabilité).

1- Les fondateurs de la théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps

Le point de départ de cette théorie commence par la formation et la démonstration des premier et second théorèmes de Hohenberg et Kohn. La TDDFT repose donc sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn qui sont remplacés par les théorèmes de Runge et Gross [5-7].

La fonction d'onde électronique dépendante du temps s'écrit comme une fonctionnelle de la densité dépendante du temps et toute observable du système notée O est déterminée par $\rho(\vec{r}, t)$:

$$O[\rho](t) = \langle \psi_e[\rho](t) | O(t) | \psi_e[\rho](t) \rangle \dots\dots\dots(9)$$

$O[\rho](t)$: une fonctionnelle à la fois de la densité initiale ψ_0 à l'instant $t = t_0$

Le principe du second théorème est basé sur la détermination de la densité exacte $\rho(\vec{r}, t)$ dans lequel il fournit un principe variationnel et l'intégrale d'action s'écrit comme suit :

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \psi_e[\rho](t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - H_e(t) \right| \psi_e[\rho](t) \right\rangle \dots\dots\dots(10)$$

$A[\rho]$ est stationnaire pour la densité électronique exacte ; $\rho(\vec{r}, t)$ peut être obtenue à partir de l'équation d'Euler :

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} = 0 \dots\dots\dots(11)$$

2. Les équations de Kohn-Sham dépendante du temps

Le formalisme de Kohn-Sham dépendant du temps se fait avec le même principe que le formalisme indépendant du temps ; le changement apparaît dans la densité exacte du système réel d'électrons où son interaction peut être déterminée par un système fictif d'électrons sans interaction ; la forme de la densité électronique devient comme suit :

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(\vec{r}, t)|^2 \dots\dots\dots (12)$$

Les différentes orbitales sont exprimées par $\varphi_i(\vec{r}, t)$ et concernent un système fictif d'électrons sans interaction et les solutions de l'équation Kohn et Sham dépendante du temps sont données par l'équation suivante :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}[\rho](\vec{r}, t)\right]\varphi_i(\vec{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\vec{r}, t) \dots\dots\dots (13)$$

$v_{KS}[\rho](\vec{r}, t)$ est le potentiel de Kohn et Sham qui correspond à l'expression suivante:

$$v_{KS}[\rho](\vec{r}, t) = v_e(\vec{r}, t) + \int \frac{\rho(\vec{r}', t) d^3\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + v_{xc}[\rho](\vec{r}, t) \dots\dots\dots (14)$$

Le théorème de Range-Gross montre que $v_{KS}[\rho](\vec{r}, t)$ est un potentiel unique ; par contre, dans le théorème de Kohn-Sham, il a pour but de fournir la densité exacte $\rho(\vec{r}, t)$ du système réel d'électrons en interactions à chaque instant t.

L'expression exacte du potentiel d'échange et corrélation $v_{xc}[\rho](\vec{r}, t)$ n'est pas connue et il est nécessaire d'utiliser des approches pour cette fonctionnelle.

3. La théorie de la réponse linéaire en TDDFT

Cette théorie doit être obtenue à partir de l'évolution de la fonction d'onde de Kohn et Sham en fonction du temps [7]. La méthode la plus utilisée a pour but de déterminer la réponse linéaire de l'équation de Kohn-Sham (13) qui consiste à étudier les états excités du système.

Pour un système donné, $\rho^0(\vec{r})$ est la densité électronique dans son état fondamental et le potentiel extérieur $v_e^{(1)}(\vec{r}, t)$ est traité comme une perturbation dépendante du temps ; la densité électronique s'écrit de la manière suivante :

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho^{(0)}(\vec{r}) + \rho^{(1)}(\vec{r}, t) + \rho^{(2)}(\vec{r}, t) + \dots\dots\dots (15)$$

Le terme $\rho^{(1)}(\vec{r}, t)$ décrit la réponse linéaire de la densité sous l'action du potentiel externe $v_e^{(1)}(\vec{r}, t)$ [8,9] ; le potentiel de Kohn et Sham se développe en perturbation :

$$v_{KS}(\vec{r}, t) = v_{KS}^{(0)}(\vec{r}) + v_{KS}^{(1)}(\vec{r}, t) + v_{KS}^{(2)}(\vec{r}, t) + \dots \dots \dots (16)$$

$v_{KS}^{(0)}(\vec{r})$ le potentiel de Kohn et Sham à l'état fondamental et $v_{KS}^{(1)}(\vec{r}, t)$ est la contribution Kohn et Sham donnant le terme $\rho^{(1)}(\vec{r}, t)$.

Dans un système fictif d'électrons indépendant du temps et du potentiel $v_{KS}^{(1)}(\vec{r}, t)$, la densité électronique en premier ordre s'écrit :

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, t) = \iint d^3\vec{r}' dt' \chi_{KS}^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') v_{KS}^{(1)}(\vec{r}', t') \dots \dots \dots (17)$$

Avec la transformation de Fourier : $f(\omega) = \int e^{i\omega t} f(t) dt$, la forme de la densité électronique est devenue:

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, \omega) = \int d^3\vec{r}' \chi_{KS}^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) v_{KS}^{(1)}(\vec{r}', \omega) \dots \dots \dots (18)$$

Le terme $\chi_{KS}^{(1)}$ est la susceptibilité caractérisant la réponse linéaire de la densité électronique en premier ordre $\rho^{(1)}(\vec{r}, \omega)$ à l'application de $v_{KS}^{(1)}(\vec{r}, \omega)$, on trouve:

$$\chi_{KS}^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_{i,a} \left\{ \frac{\varphi_a(\vec{r}) \varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_a^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}')}{\omega - (\varepsilon_a - \varepsilon_i)} - \frac{\varphi_i(\vec{r}) \varphi_a^*(\vec{r}') \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_a(\vec{r}')}{\omega - (\varepsilon_a - \varepsilon_i)} \right\} \dots \dots \dots (19)$$

La résolution de l'équation de Kohn -Sham à l'état fondamental donne deux termes qui sont les orbitales $\varphi_i(\vec{r})$ et les énergies ε_i .

L'indice i correspond à la somme sur n orbitales occupées et l'indice a décrit la sommation sur les orbitales virtuelles.

4. Calcul des états excités

Les équations de la théorie de la réponse linéaire obtenues à partir de la densité électronique au premier ordre permettent de calculer les états excités [8-10] (énergie, force d'oscillateur). Il est important d'inclure les deux variables de spin qui sont notés σ et τ explicitement dans les équations. En remplaçant l'expression (18) dans l'équation(19), on trouve $\rho(\vec{r}, \omega)$ est en fonction de la matrice du premier ordre $P^{(1)}(\omega)$ [10].

$$\rho_{\sigma}^{(1)}(\vec{r}, \omega) = \sum_{i,a,\sigma} \left\{ P_{ia\sigma}^{(1)}(\omega) \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) \varphi_{a\sigma}^*(\vec{r}) + P_{ia\sigma}^{(1)}(\omega) \varphi_{a\sigma}(\vec{r}) \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \right\} \dots\dots\dots(20)$$

La matrice de densité au premier ordre $P^{(1)}$ est un ensemble d'équations qui s'écrit sous forme matricielle:

$$\left[\begin{pmatrix} L & M \\ M^* & L^* \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = -f(\omega) \begin{pmatrix} V_e^{(1)} \\ V_e^{(1)*} \end{pmatrix} \dots\dots\dots(21)$$

avec :

$$X_{ia\sigma} = P_{ia\sigma}^{(1)}(\omega) ; \quad Y_{ia\sigma} = P_{ai\sigma}^{(1)}(\omega);$$

$$L_{ia\sigma, jb\tau} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ab} (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + K_{ia\sigma, jb\tau} ; \quad M_{ia\sigma, jb\tau} = K_{ia\sigma, b\tau}$$

et :

$$V_{ia\sigma}^{(1)} = (V_t^{(1)})_{ia\sigma} ; \quad (V_t^{(1)})_{ia\sigma} = \int d^3 \vec{r} \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) V_t^{(1)}(\vec{r}) \varphi_{a\sigma}(\vec{r})$$

On appelle K la matrice de couplage qui contient deux termes, un terme coulombien et un terme d'échange et corrélation et qui est donnée par la relation suivante:

$$K_{ia\sigma, ib\tau} = \iint d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \varphi_{a\sigma}(\vec{r}) \left[\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + f_{xc}^{\sigma\tau}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \right] \varphi_{j\tau}(\vec{r}') \varphi_{b\tau}^*(\vec{r}') \dots\dots\dots(22)$$

f_{xc} est appelé le noyau d'échange-corrélation qui est défini par :

$$f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}', t - \dot{t}) = \left. \frac{\delta v_{xc}[\rho](\vec{r}, t)}{\rho(\vec{r}, t)} \right|_{\rho^{(0)}} \dots\dots\dots(23)$$

L'approximation la plus utilisée pour f_{xc} est l'approximation adiabatique ; dans ce cas, le potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}[\rho](\vec{r}, t)$ [10] est local dans le temps.

La modification sur la matrice densité a été faite par l'addition du terme de perturbation $v_{KS}^{(1)}$, ce qui implique un changement dans l'équation (21) qui devient :

$$\left[\begin{pmatrix} L & M \\ M^* & L^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \right] = \omega \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \dots\dots\dots(24)$$

ω est l'énergie de l'état excité.

Dans l'approximation adiabatique, on prend en compte que les orbitales qui sont réelles et l'équation aux valeurs propres se réduit à :

$$\Omega F_i = \omega_i^2 F_i \dots\dots\dots(25)$$

avec :

$$\Omega_{ia\sigma,jb\tau} = \delta_{\sigma\tau}\delta_{ij}\delta_{ab}(\varepsilon_a - \varepsilon_i)^2 + 2\sqrt{\varepsilon_a - \varepsilon_i} K_{ia\sigma,jb\tau}\sqrt{\varepsilon_b - \varepsilon_j} \dots\dots\dots(26)$$

$$F_i = (M - L)^{-\frac{1}{2}} (X + Y) \dots\dots\dots(27)$$

Dans un système moléculaire, les énergies d'excitation sont les solutions de ω_i de l'équation (25) et les vecteurs propres F_i donnent les forces d'oscillateurs [8].

Références

[1] L.H.Thomas, Proc. Combridge.Philos.Soc. **23** (1927) 542.
 [2] E.Fermi, Rend.Accad. Lincei, Proc. **6** (1927) 602.
 [3] P.Hohenberg, W.Kohn, Phys.Rev. **136** (1964) B864.
 [4] W.Kohn, L.J.Sham, Phys.Rev.A **101** (1965) 1133.5
 [5] E.Runge, E.K.U.Gross, Phys. Rev.Lett.52 (1984)997.

- [6] E.K. U.Gross, J.F. Dobson, M.Petersilka, Topics in Current Chemistry 181 (1996) 81.
- [7] A. Dreuw, M. Head-Gordon, Chem.Rev. 105 (2005) 4009.
- [8] M.E.Casida, Recent Advances in Density - Functional Methods, D.P. Chong eds., Spingapour (1995).
- [9] H.H. Heize, F. Della Sala, A. Görling, J.Chem. Phys. 116 (2002) 9624.
- [10] R.Bauernschitt, R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. 256 (1996) 454.

Annexe II

Introduction

Pour évaluer les énergies des systèmes poly-électroniques, les calculs utilisés sont de type HF (Hartree-Fock) dans leur forme algébrique ou HFR (Hartree-Fock-Roothan)[1,2]. Dans ce formalisme, l'énergie minimale d'un système dépend des coefficients des orbitales et des paramètres non linéaires des fonctions de la base.

Les propriétés physiques d'un système soumis à un champ externe sont décrites à l'aide des termes de la polarisabilité, de la susceptibilité, exprimés dans le cadre de la théorie des perturbations, présentant ainsi un aspect complexe du formalisme[3] et des calculs utilisés. Les équations de la théorie de la perturbation de HF conduisent aux formules de McWeeny obtenues en termes de matrice densité et d'hamiltonien non perturbé, comprenant tous les ordres. La perturbation est obtenue directement sans séparation d'ordres [4]. Cette approche est liée aux précédentes méthodes. La technique de la perturbation couplée induit une bonne précision[5-9], mais présente une dispersion des valeurs calculées de la polarisabilité[7]. La méthode de décomposition spectrale est plus pratique[10]. Les corrections de perturbations orbitales sont recherchées sous forme de combinaison linéaire d'orbitales non perturbées (méthode LCAO) des équations de Hartree-Fock. Dans les références[5,11], l'optimisation de la base d'orbitales atomiques nécessaire pour calculer les polarisabilités peut être obtenue en minimisant les énergies du premier et du second ordre. Dans le cas d'une perturbation magnétique, tous les états spectraux sont nécessaires pour la formulation de Vanvleck qui conduit au problème de l'invariance[12] et présente des difficultés de calcul. Les ordres ne sont pas explicites ni séparés dans les équations de McWeeny[13].

Dans notre travail, nous utilisons une base de London non perturbée avec un facteur de jauge qui tient compte du problème d'invariance pour séparer les ordres dans la méthode de perturbation. Il s'agit d'une façon originale de formuler la théorie du premier ordre de perturbation en tenant compte de l'effet de la perturbation sur l'ensemble de la base. Du formalisme développé par Mac Weeny, nous montrons explicitement l'effet d'une perturbation sur les différentes quantités qui sont associées à la particularité de l'écriture dans nos équations, laquelle réside dans le fait de retrouver l'état non perturbé tout en annulant les termes relatifs à la perturbation. Pour illustrer cela, nous avons joint en annexe avec le cas d'une perturbation magnétique dans laquelle l'ensemble de la base est représenté par la base GIAO introduit par London [14].

2-Les équations de Hatree-Fock Roothan

La méthode de HFR repose sur la théorie des orbitales moléculaires (OM) et sur la théorie LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) dans lesquelles les orbitales moléculaires $\{\Psi_i\}$ s'expriment simplement sur une base $\{\phi_r\}$ d'orbitales atomiques selon la relation :

$$\Psi_i = \sum_{r=1}^n C_{ir} \phi_r \quad (1)$$

dans laquelle n représente la dimension de la base utilisée, et l'ensemble $\{C_{ir}\}$, les coefficients des OM $\{\Psi_i\}$. Les équations pseudo séculaires des orbitales sont données par :

$$(F - e_i \cdot S)C_i = 0 \quad (2)$$

où F représente l'opérateur de Fock et s'exprime par la relation $F = h + G$, dans laquelle h et G sont respectivement l'opérateur de cœur et l'opérateur des répulsions biélectroniques; $\{e_i\}$ est l'ensemble des énergies des orbitales moléculaires et S est la matrice des recouvrements définie par ses éléments,

$$S_{ij} = \langle \phi_i / \phi_j \rangle \quad (3)$$

Les vecteurs des coefficients des orbitales moléculaires sont pseudo-normés d'où

$$C_i^+ S C_j = \delta_{ij} \quad (4)$$

Dans cette notation, δ_{ij} représente le symbole de Kronecker.

En général, nous notons $Z_{ij} = X_i^+ Z X_j$ tout produit scalaire où X_i et X_j sont des vecteurs-colonnes et Z représente une matrice. Par exemple, dans l'équation (4), S_{ij} est définie par

$$S_{ij} = C_i^+ S C_j$$

Le système à résoudre se résume à:
$$\left\{ \begin{array}{ll} (F - e_i \cdot S)C_i = 0 & 5.a \\ C_i^+ S C_j = \delta_{ij} & 5.b \end{array} \right\}$$

L'énergie orbitalaire e_i s'obtient grâce à la relation (2) $FC_i = e_i SC_i$,

En effet, multipliant à gauche par C_i^+ , on obtient $C_i^+ FC_i = e_i C_i^+ SC_i$

En se basant sur la condition de normalisation, on trouve:

$$\left\{ \begin{array}{l} e_i = C_i^+ F C_i \quad (6.a) \\ e_i = F_{ii} \quad (6.b) \end{array} \right\}$$

L'énergie électronique totale s'exprime par :

$$E = \sum_i^M C_i^+ H C_i$$

avec $H=h+F$ et $F=h+G$.

Nous obtenons $H = 2h+G$ et M , étant l'indice HOMO (la dernière OM occupée), on écrit:

$$E = \sum_{i=1}^M 2C_i^+ h C_i + \sum_{i=1}^M C_i^+ G C_i$$

$$\text{En prenant : } \left\{ \begin{array}{l} E_1 = \sum_{i=1}^M 2C_i^+ h C_i \quad (7.a) \\ E_2 = \sum_{i=1}^M C_i^+ G C_i \quad (7.b) \end{array} \right\}$$

nous obtenons : $E = E_1 + E_2$ (7)

Notons que $C_i^+ h C_i$ correspond à un produit scalaire qui peut être développé selon la propriété

suivante : $X_i^+ Z Y_i = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n X_{ir} Z_{rs} Y_{is}$.

Ainsi : $E = \sum_i^M (2h_{ii} + G_{ii})$ (8)

En utilisant la base LCAO $\{\phi_r\}$ et le développement (1), l'expression de E est obtenue comme suit:

$$E = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n 2C_{ir} h_{rs} C_{is} + \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir} G_{rs} C_{is}$$

$$E = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n h_{rs} \left(\sum_{i=1}^M 2C_{ir} C_{is} \right) + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n \left(\sum_{i=1}^M 2C_{ir} C_{is} \right)$$

En définissant la matrice densité par :

$$P_{rs} = \sum_{i=1}^M 2C_{ir} C_{is} \quad (9)$$

il vient :

$$E = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n P_{rs} \left(h_{rs} + \frac{1}{2} F_{rs} \right) \quad (10)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{rs} = h_{rs} + G_{rs} \\ G_{rs} = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu} \cdot g_{rstu} \\ g_{rstu} = \gamma_{rstu} - \frac{1}{2} \cdot \gamma_{ruts} \end{array} \right.$$

Les éléments matriciels F_{rs} , h_{rs} et γ_{rstu} constituent respectivement les intégrales de Fock, les intégrales hamiltoniennes de cœur et les intégrales des répulsions biélectroniques et sont définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{rs} = \langle \varphi_r(1) | F(1) | \varphi_s(1) \rangle \\ h_{rs} = \langle \varphi_r(1) | h(1) | \varphi_s(1) \rangle \\ \gamma_{rstu} = \left\langle \varphi_r(1) \varphi_s(1) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_t(2) \varphi_u(2) \right\rangle \end{array} \right.$$

3- L'effet de perturbation

Notre approche théorique est appliquée à tous les phénomènes physiques où une perturbation permet de modifier la base définie dans le cadre de la méthode de HFR, ce qui permet le calcul des paramètres liés à la présence d'un champ électrique externe ou magnétique (pour une illustration, voir l'annexe I liée à une perturbation magnétique).

Dans le principe, toutes les équations restent inchangées formellement, mais seront évaluées pour passer à la nouvelle base perturbée $\{\chi_r\}$.

L'introduction d'un champ externe induit une perturbation qui influe sur l'ensemble des grandeurs (F, C, e_i, E, H, S) et que l'on peut développer en une série de perturbation selon,

$$\left[\begin{array}{l} F = \sum_{p \geq 0} F^p \quad C_i = \sum_{p \geq 0} C_i^p \quad e_i = \sum_{p \geq 0} e_i^p \\ E = \sum_{p \geq 0} E^p \quad H = \sum_{p \geq 0} H^p \quad S = \sum_{p \geq 0} S^p \end{array} \right]$$

La valeur de l'exposant indique les différents ordres de perturbation, $P = 0, 1, 2 \dots$ représentent respectivement l'état non perturbé, au premier ordre de perturbation, au second ordre perturbation, et ainsi de suite.

La décomposition en série de perturbation (5.a) et (5.b) donne:

$$\left. \begin{array}{l} \left\{ \sum_{p \geq 0} \sum_{q \geq 0} F^p C_i^q - \sum_{p \geq 0} \sum_{q \geq 0} \sum_{t \geq 0} e_i^p S^q C_i^t = 0 \quad (11.a) \right. \\ \left. \sum_{p \geq 0} \sum_{q \geq 0} \sum_{t \geq 0} C_i^p S^q C_j^t = \delta_{ij} \quad (11.b) \right\}$$

4- Séparation des ordres

Afin d'avoir un sens physique, une équation ne doit comporter que des grandeurs de même ordre, d'où la nécessité de séparer les ordres.

Le procédé de cette séparation se résume comme suit:

-on appelle $m = p + q$ l'ordre de p , d'autre part $p \geq 0$, et finalement $0 \leq p \leq m$; le procédé consiste simplement à remplacer le couple de variables (p, q) par (m, p) .

Ainsi
$$\sum_{p \geq 0} \sum_{q \geq 0} F^p C_i^q = \sum_{m \geq 0} \sum_{p=0}^m F^p C_i^{m-p}$$

De la même manière, en posant: $m = p + q + t$,

nous aurons: $t = m - (p + q)$ et $t \geq 0$, d'où $m - (p + q) \geq 0$

ou encore: $p + q \leq m$, puis $q \leq m - p$ et puisque $q \geq 0$, alors $0 \leq q \leq m - p$

Comme précédemment, en remplaçant les variables (p, q, t) par (p, q, m) ,

on obtient:
$$\sum_{p \geq 0} \sum_{q \geq 0} \sum_{t \geq 0} e_i^p S^q C_i^t = \sum_{m \geq 0} \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} e_i^p S^q C_i^{m-(p+q)}$$

L'équation (11.a.) pseudoséculaire s'écrit:

$$\sum_{m \geq 0} \left\{ \sum_{p=0}^m F^p C_i^{m-p} - \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} e_i^p S^q C_i^{m-(p+q)} \right\} = 0 \quad (12.a)$$

L'équation de HF perturbée à l'ordre m est donnée par :

$$\sum_{p=0}^m F^p C_i^{m-p} - \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} e_i^p S^q C_i^{m-(p+q)} = 0 \quad (12.b)$$

Ecrivons la décomposition de la condition de pseudo-orthonormalité(11.b.)

$$\sum_{m \geq 0} \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} C_i^{+p} S^q C_j^{m-(p+q)} = \delta_{ij} \quad (13.a)$$

L'extraction du terme d'ordre zéro (m=0) permet d'écrire :

$$C_i^{+0} S^0 C_j^0 + \sum_{m \geq 1} \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} C_i^{+p} S^q C_j^{m-(p+q)} = \delta_{ij}$$

En se basant sur la condition d'orthonormalité (éq.4), on obtient:

$$\sum_{m \geq 1} \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} C_i^{+p} S^q C_j^{m-(p+q)} = 0$$

En séparant les ordres, on obtient

$$\sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} C_i^{+p} S^q C_j^{m-(p+q)} = 0 \quad (13.b)$$

Dans le cas d'ordre zéro (m = 0), nous trouvons les solutions correspondant à l'absence de toute perturbation :

$$F^0 C_i^0 = e_i^0 S^0 C_i^0$$

Pour des perturbations du premier ordre (m = 1), les équations (12.b) et 13.b) prennent la forme suivante

$$C_i^{+0} S^0 C_j^0 = \delta_{ij}$$

$$F^1 C_i^0 + F^0 C_i^1 - (e_i^1 S^0 C_i^0 + e_i^0 S^1 C_i^0 + e_i^0 S^0 C_i^1) = 0 \quad (14.a)$$

$$C_i^{+1} S^0 C_j^0 + C_i^{+0} S^1 C_j^0 + C_i^{+0} S^0 C_j^1 = 0 \quad (14.b)$$

5- Calcul de la correction au 1° ordre de l'énergie orbitale e_i^1

En multipliant à gauche l'expression (14.a)) par C_i^{+0} , on obtient:

$$C_i^{+0} F^1 C_i^0 + C_i^{+0} F^0 C_i^1 - (e_i^1 C_i^{+0} S^0 C_i^0 + e_i^0 C_i^{+0} S^1 C_i^0 + e_i^0 C_i^{+0} S^0 C_i^1) = 0$$

Sachant que les relations $C_i^{+0} S^0 C_i^0 = 1$ et $C_i^{+0} F^0 = e_i^0 C_i^{+0} S^0$

nous avons :

$$F_{ii}^1 + e_i^0 C_i^{+0} S^0 C_i^1 - (e_i^1 + e_i^0 S_{ii}^1 + e_i^0 C_i^{+0} S^0 C_i^1) = 0$$

D'où, nous pouvons écrire l'expression de e_i^1

$$\left\{ \begin{array}{l} e_i^1 = F_{ii}^1 - e_i^0 S_{ii}^1 \\ e_i^1 = C_i^{+0} F^1 C_i^0 - e_i^0 C_i^{+0} S^1 C_i^0 \end{array} \right\} \quad (15)$$

5.1. Principe de calcul des éléments S_{ii}^1

Dans le cadre d'une méthode où la perturbation modifie la base, il est possible de développer S en série de perturbation selon $S = \sum_{p \geq 0} S^p$.

En outre, on peut également développer S au voisinage d'une valeur donnée de la perturbation suivant une série de Mac-Laurin.

Par identification de ces deux développements, on peut exprimer les formes analytiques de S^p avec $p \geq 1$.

5.2. Calcul de F_{ii}^1

Son expression est donnée par :

$$\left\{ \begin{array}{l} F^1 = h^1 + G^1(P^1) \\ F_{rs}^1 = h_{rs}^1 + \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n (P_{tu}^1 g_{rstu}^0 + P_{tu}^0 g_{rstu}^1) \end{array} \right\} \quad (16)$$

Il apparaît donc nécessaire de déterminer la correction au 1^o ordre de la matrice densité P^1 dont les éléments s'expriment par :

$$P_{tu}^1 = \sum_{i=1}^M 2(C_{it}^1 \cdot C_{iu}^0 + C_{it}^0 \cdot C_{iu}^1) \quad (17)$$

La technique consiste à utiliser le théorème de la base complète, ce qui revient à développer C_i^1 sur une base de vecteurs propres d'ordre zéro $\{C_j^0\}$:

$$C_i^1 = \sum_{j=1}^n a_{ij}^1 \cdot C_j^0 \quad (18)$$

La connaissance de l'ensemble $\{a_{ij}^1\}$ détermine entièrement C_i^1 , puisque l'ensemble $\{C_j^0\}$ est connu ; il correspond aux vecteurs propres du système non perturbé.

5.3. Détermination des coefficients $\{a_{ij}^1\}$

En introduisant l'expression (18) dans l'équation (14.a), il vient

$$F^1 C_i^0 + F^0 \sum_{j=1}^n a_{ij}^1 C_j^0 - \left(e_i^1 S^0 C_i^0 + e_i^0 S^1 C_i^0 + e_i^0 S^0 \sum_{j=1}^n a_{ij}^1 C_j^0 \right) = 0$$

En multipliant à gauche cette expression par C_k^{+0} et avec les propriétés de linéarité et d'hermiticité de F^0 et S^0 , nous obtenons:

$$F_{ki}^1 + \sum_{j=1}^n a_{ij}^1 e_j^0 \delta_{kj} - \left(e_i^1 \delta_{ki} + e_i^0 S_{ki}^1 + \sum_{j=1}^n e_i^0 a_{ij}^1 \delta_{kj} \right) = 0$$

Et à partir des relations suivantes :

$$\begin{aligned} F^0 C_j^0 &= e_j^0 S^0 C_j^0 \\ C_i^{+0} S^0 C_j^0 &= \delta_{ij} \\ F_{ik}^1 &= C_i^{+0} F^1 C_k^0 \\ S_{ik}^1 &= C_i^{+0} S^1 C_k^0 \end{aligned}$$

nous obtenons :

$$\left(F_{ki}^1 - e_i^0 S_{ki}^1 \right) + a_{ik}^1 \left(e_k^0 - e_i^0 \right) - e_i^1 \delta_{ki} = 0$$

Nous avons ainsi deux possibilités à envisager selon les indices i et k.

Premier cas: $i \neq k$ et donc $\delta_{ki} = 0$

$$\left\{ \begin{aligned} a_{ik}^1 &= \frac{F_{ki}^1 - e_i^0 S_{ki}^1}{e_i^0 - e_k^0} \\ C_k^1 &= \sum_{i=1, i \neq k}^n a_{ik}^1 C_i^0 \end{aligned} \right.$$

Deuxième cas: $i=k$ et donc $\delta_{ki} = 1$

Dans ces conditions, on retrouve l'expression (15) établie précédemment.

Nous avons réalisé la relation existant entre les $\{a_{ik}^1\}$ avec la décomposition de la condition d'orthonormalisation (14.b) au premier ordre sur la base complète :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{ij}^1 + a_{ji}^1 = -S_{ij}^1 \\ a_{ii}^1 + a_{ii}^1 = -S_{ii}^1 \end{array} \right\} \quad i \neq j \quad (19.a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{ii}^1 + a_{ii}^1 = -S_{ii}^1 \end{array} \right\} \quad i = j \quad (19.b)$$

5.4. Détermination de la matrice P^1

La correction à l'ordre (m=0) de la matrice densité P s'exprime par :

$$P_{rs}^1 = \sum_{i=1}^M 2(C_{ir}^1 C_{is}^0 + C_{ir}^0 C_{is}^1)$$

Les composantes r et s du vecteur C_i^1 sont données par $C_{ir}^1 = \sum_{j=1}^n a_{ij}^1 C_{jr}^0$ et $C_{is}^1 = \sum_{j=1}^n a_{ij}^1 C_{js}^0$.

En remplaçant dans l'expression de P_{rs}^1 , il vient :

$$P_{rs}^1 = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^n 2(a_{ij}^1 C_{jr}^0 C_{is}^0 + a_{ij}^1 C_{ir}^0 C_{js}^0)$$

La relation (19.a) permet d'écrire $a_{ij}^1 = -(a_{ji}^1 + S_{ij}^1)$.

En substituant dans la relation précédente, il vient :

$$P_{rs}^1 = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^n 2(-a_{ji}^1 C_{jr}^0 C_{is}^0 - S_{ij}^1 C_{jr}^0 C_{is}^0 + a_{ij}^1 C_{ir}^0 C_{js}^0)$$

Finalement, après des transformations, la correction à l'ordre un de la matrice densité P est donnée par le formulaire suivant:

$$\left\{ \begin{array}{l} P^1 = - \left[\sum_{i=1}^M 2C_i^{+0} S_{ii}^1 C_i^0 + \sum_{i<j}^M 2(C_j^{+0} S_{ij}^1 C_i^0 + C_i^{+0} S_{ji}^1 C_j^0) \right] + \\ \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n 2 \left[\frac{F_{ij}^1 - e_i^0 S_{ij}^1}{e_i^0 - e_j^0} C_j^{+0} C_i^0 + \frac{F_{ji}^1 - e_i^0 S_{ji}^1}{e_i^0 - e_j^0} C_i^{+0} C_j^0 \right] \\ P_{rs}^1 = - \left[\sum_{i=1}^M 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 S_{ii}^1 + \sum_{i<j}^M 2(S_{ij}^1 C_{jr}^{*0} C_{is}^0 + S_{ji}^1 C_{ir}^{*0} C_{js}^0) \right] + \\ \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n 2 \left[\frac{F_{ij}^1 - e_i^0 S_{ij}^1}{e_i^0 - e_j^0} C_{jr}^{*0} C_{is}^0 + \frac{F_{ji}^1 - e_i^0 S_{ji}^1}{e_i^0 - e_j^0} C_{ir}^{*0} C_{js}^0 \right] \end{array} \right. \quad (20)$$

Les relations(20) montrent que les éléments de P^1 s'expriment en fonction de ceux de F^1 , qui eux-mêmes dépendent de P^1 selon la relation (16).

Le procédé de résolution consiste à initialiser la matrice densité du 1^o ordre en posant $P^1 = 0$, ce qui nous permet au premier tour de calculer $F^1 = h^1$. Nous déterminons P^1 grâce à l'expression (20) qui sera ensuite utilisée pour le calcul de $G^1(P^1)$ puis de F^1 . On reprend à nouveau le calcul de P^1 que l'on compare aux valeurs précédentes et le processus itératif est ainsi répété jusqu'à ce que le système ait sa cohérence.

5.5 Expression de F^1

Sachant les relations : $F_{ij}^1 = C_i^{+0} F^1 C_j^0$ et $F^1 = h^1 + G^1$

l'expression devient :
$$F_{ij}^1 = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n c_{ir}^0 (h_{rs}^1 + G_{rs}^1) c_{js}^0$$

En développant $G_{rs} = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu} \cdot g_{rstu}$ en termes du 1^o ordre, il vient,

$$G_{rs}^1 = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu}^0 \cdot g_{rstu}^1 + \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu}^1 \cdot g_{rstu}^0 \quad (21)$$

$$\text{En définissant } \begin{cases} \overline{G}_{rs}(P^0, g^1) = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu}^0 \cdot g_{rstu}^1 & (21.a) \\ \overline{\overline{G}}_{rs}^1(P^1) = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu}^1 \cdot g_{rstu}^0 & (21.b) \end{cases}$$

l'équation (21) devient: $G_{rs}^1 = \overline{G}_{rs}^1(P^0, g^1) + \overline{\overline{G}}_{rs}^1(P^1)$

D'où:
$$F_{ij}^1 = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} C_{js}^0 \left[h_{rs}^1 + \overline{G}_{rs}^1(P^0, g^1) + \overline{\overline{G}}_{rs}^1(P^1) \right]$$

Ou encore:
$$F_{ij}^1 = C_i^{+0} \left[h^1 + \overline{G}^1(P^0, g^1) + \overline{\overline{G}}^1(P^1) \right] C_j^0$$

Sachant les relations, $C_i^{+0} h^1 C_j^0 = h_{ij}^1$, $C_i^{+0} \overline{G}^1 C_j^0 = \overline{G}_{ij}^1$ et $C_i^{+0} \overline{\overline{G}}^1 C_j^0 = \overline{\overline{G}}_{ij}^1$

On peut écrire:

$$F_{ij}^1 = h_{ij}^1 + \overline{G}_{ij}^1 + \overline{\overline{G}}_{ij}^1 \quad (22)$$

6. Expression de l'énergie électronique E^1

Les expressions E_1^1 et E_2^1 qui sont dérivés de (7.a) et (7.b) sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_1^1 = \sum_{i=1}^M 2(h_{ii}^1 + C_i^{+1} h^0 C_i^0 + C_i^{+0} h^0 C_i^1) \quad (23.a) \\ E_2^1 = \sum_{i=1}^M (C_i^{+0} G^0 C_i^1 + C_i^{+1} G^0 C_i^0) + \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} G_{rs}^1 C_{is}^0 \quad (23.b) \end{array} \right. \quad \text{avec } E^1 = E_1^1 + E_2^1 \quad (23)$$

Développons $C_i^{+0} h^0 C_i^1 + C_i^{+1} h^0 C_i^0$

Sachant que h^0 est hermitique, on écrit :

$$C_i^{+0} h^0 C_i^1 + C_i^{+1} h^0 C_i^0 = e_i^0 (C_i^{+0} S^0 C_i^1 + C_i^{+1} S^0 C_i^0) - (C_i^{+0} G^0 C_i^1 + C_i^{+1} G^0 C_i^0)$$

D'après la relation d'orthonormalisation au 1^o ordre, on peut noter :

$$(23.a) \quad E_1^1 = \sum_{i=1}^M 2(h_{ii}^1 - e_i^0 S_{ii}^1) - \sum_{i=1}^M 2(C_i^{+0} G^0 C_i^1 + C_i^{+1} G^0 C_i^0) \quad (23.c)$$

En remplaçant dans l'expression (23.c) et (23.b) dans (23), il vient:

$$E^1 = \sum_{i=1}^M 2(h_{ii}^1 - e_i^0 S_{ii}^1) - \sum_{i=1}^M (C_i^{+0} G^0 C_i^1 + C_i^{+1} G^0 C_i^0) + \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} G_{rs}^1 C_{is}^0 \quad (24)$$

$$\text{Posons } X = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} G_{rs}^1 C_{is}^0 \quad (25)$$

$$\text{La relation : } G_{rs}^1 = \sum_{j=1}^M \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n 2(C_{jt}^1 C_{ju}^0 g_{rstu}^0 + C_{jt}^0 C_{ju}^1 g_{rstu}^0 + C_{jt}^0 C_{ju}^0 g_{rstu}^1)$$

En remplaçant dans l'expression (25), on obtient:

$$X = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n 2 C_{ir}^{*0} C_{is}^0 (C_{jt}^1 C_{ju}^0 g_{rstu}^0 + C_{jt}^0 C_{ju}^1 g_{rstu}^0 + C_{jt}^0 C_{ju}^0 g_{rstu}^1) \quad (26)$$

Cette relation se décompose en trois termes, X_1 , X_2 et X_3 :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1 = \sum_{i,j}^M \sum_{rstu}^n 2C_{ir}^0 C_{is}^0 C_{jt}^1 C_{ju}^0 g_{rstu}^0 \quad (26.a) \\ X_2 = \sum_{i,j}^M \sum_{rstu}^n 2C_{ir}^0 C_{is}^0 C_{jt}^0 C_{ju}^1 g_{rstu}^0 \quad (26.b) \\ X_3 = \sum_{i,j}^M \sum_{rstu}^n 2C_{ir}^0 C_{is}^0 C_{jt}^0 C_{ju}^0 g_{rstu}^1 \quad (26.c) \end{array} \right.$$

En effectuant une permutation d'indices selon $r \leftrightarrow t$ $s \leftrightarrow u$ $i \leftrightarrow j$ et sachant la propriété d'indiscernabilité des électrons ($g_{turs}^0 = g_{rstu}^0$), il vient :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1 = \sum_{i=1}^M C_i^{+1} G^0 C_i^0 \quad (27.a) \\ X_2 = \sum_{i=1}^M C_i^{+0} G^0 C_i^1 \quad (27.b) \\ X_3 = \sum_{i=1}^M C_i^{+0} \overline{G}^1 C_i^0 \quad (27.c) \end{array} \right.$$

La relation (26) devient: $X = \sum_{i=1}^M (C_i^{+1} G^0 C_i^0 + C_i^{+0} G^0 C_i^1 + C_i^{+0} \overline{G}^1 C_i^0)$

En remplaçant dans l'expression (24), on obtient: $E^1 = \sum_{i=1}^M [2(h_{ii}^1 - e_i^0 S_{ii}^1) + \overline{G}_{ii}^1]$ (28.a)

Matriciellement: $E^1 = \sum_{i=1}^M 2C_i^{+0} \left(h^1 - e_i^0 S^1 + \frac{1}{2} \overline{G}^1 \right) C_i^0$ (28.b)

7.Expression de l'énergie du 1^o ordre E^1 sur une base LCAO

L'expression (28.b) de l'énergie E^1 est donnée par :

$$E^1 = \sum_{i=1}^M 2C_i^{+0} h^1 C_i^0 + \sum_{i=1}^M C_i^{+0} \overline{G}^1 C_i^0 - \sum_{i=1}^M 2e_i^0 C_i^{+0} S^1 C_i^0$$

Le terme $C_i^{+0} h^1 C_i^0$ est un produit scalaire qui se développe selon

$$C_i^{+0} h^1 C_i^0 = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^0 h_{rs}^1 C_{is}^0$$

$$E^1 = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n h_{rs}^1 \left(\sum_{i=1}^M 2C_{ir}^0 C_{is}^0 \right) + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n \overline{G}_{rs}^1 \left(\sum_{i=1}^M 2C_{ir}^0 C_{is}^0 \right) - \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n S_{rs}^1 \left(\sum_{i=1}^M 2C_{ir}^0 C_{is}^0 e_i^0 \right)$$

En introduisant : $Q_{rs}^0 = \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^0 C_{is}^0 e_i^0$ [29]

et sachant que : $P_{rs}^0 = \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^0 C_{is}^0$, on obtient finalement:

$$E^1 = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n \left[P_{rs}^0 (h_{rs}^1 + \frac{1}{2} \overline{G}_{rs}^1) - Q_{rs}^0 S_{rs}^1 \right] \quad (21)$$

8.Conclusion

Nous avons développé un formalisme original, basé sur la théorie des perturbations de Mc Weeny. Le but est la correction de l'énergie au premier ordre. Nous avons pris en considération la dépendance de la base LCAO vis-à-vis d'une perturbation externe que nous avons traitée comme une perturbation modifiant la base LCAO au premier ordre.

Les résultats montrent que l'approche McWeeny est un cas particulier du formalisme global que nous proposons.

Annexe: Les particularités dans l'application d'un champ magnétique externe

En présence d'une perturbation externe d'un champ magnétique \vec{B} , l'ensemble des bases sont construites sur la méthode GIAO (invariant de jauge orbitale atomique), proposée par London [14] selon la relation suivante: $\chi_{k(K)}(\vec{\rho}_K, \vec{B}) = \varphi_{k(K)}(\vec{\rho}_K) \eta_{k(K)}(\vec{\rho}_K, \vec{B})$ où $\chi_{k(K)}(\vec{\rho}_K, \vec{B})$ et $\varphi_{k(K)}(\vec{\rho}_K)$ représentent respectivement les orbitales moléculaires en présence

et en l'absence de perturbations, centrées sur le noyau K et $\eta_{k(K)}(\vec{\rho}_K, \vec{B})$; le terme introduit par

London est défini comme suit : $\eta_{k(K)}(\vec{\rho}_K, \vec{B}) = \exp\left\{-\frac{ie}{\hbar c} \vec{A}_K \cdot \vec{r}\right\}$

\vec{r} représente le vecteur de position de l'électron par rapport à l'origine $\vec{\rho}_K = \vec{r} - \vec{R}_K$, son vecteur de position par rapport au noyau K est $\vec{A}_K = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{R}_K$ et \vec{R}_K est le potentiel centré sur ce noyau.

Pour une faible perturbation, on sait que l'énergie peut être développée en série de Mac-Laurin-Taylor, selon $E = E^0 + E^1 + E^2 + \dots$ où $E^0, E^1, E^2 \dots$ représentent respectivement les énergies non perturbées et perturbées au premier ordre, deuxième ordre, ... La première perturbation correspond à des composantes de moment magnétique dipolaire, qui sont définis comme suit:

$$\mu_u = -\left(\frac{\partial E}{\partial B_u}\right)_{B_u=0}$$

u représente une des trois orientations de l'espace x, y ou z.

Références

- [1]. Roothaan, C. C. J., Rev. Phys., Mod. 23 (1) (1951) 69.
- [2]. Roothaan, C. C. J. Rev.. Phys. Mod., 32. (2)(1960). 179
- [3]. Malykhanov, Yu. B. Meshkov, V. V., and Chadin, R. M., Journal of Applied Spectroscopy, 7(2003) 5.
- [4]. Dalgarno, A., London, Proc. Roy. Soc. A251 (1959) 282.
- [5]. Malykhanov, Yu. B. and Pravosudov, R. N., Prikl. Spektrosk., Zh., 67,. (1) (2000) 5.
- [6]. J. Stiehler and Hinze, J., J. Phys., 28 B(1995)4071.
- [7]. Brattsev, V. F. and Khodyreva, N. V., Opt. Spektrosk., 50(2) (1981)22
- [8]. V. F. Brattsev and N. V. Khodyreva, Opt. Spektrosk., 54(5) (1983)927.
- [9]. Stewart, R. F., Mol. Phys., 30 (4) (1975)1288.
- [10]. Stiehler J and Hinze J., J. Phys. B28, (1995) 4055
- [11]. Malykhanov Yu. B., Meshkov, V. V., and Chadin, R. M.. Prikl Zh. Spektrosk., 70 (5)(2003)588
- [12]. Van Vleck, J.H., Electric and magnetic susceptibilities, Oxford University Press, Oxford, (1932) 275.
- [13]. R. Mcweeny; Phys. Rev. 126(1962) 1034.
- [14]. London, F.. J. Phys. Radium,(8) (1937) 397

Résumé

Notre travail traite de l'étude du magnétisme moléculaire. Les calculs, principalement effectués à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité DFT, ont permis de déterminer les structures électroniques pour des systèmes de tailles plus ou moins importantes qui sont des clusters de platine ou des agrégats d'argent. Ces méthodes ont montré leur efficacité dans les calculs des structures moléculaires, des déplacements chimiques, des moments magnétiques, et des spectres UV-Visible en TD-DFT.

Pour les complexes mono et tri-nucléaires à base de platine étudiés, la comparaison entre les paramètres de déplacements chimiques de ^{195}Pt RMN calculés et ceux expérimentaux est en général tout à fait satisfaisante, le formalisme Pauli reproduisant mieux les résultats expérimentaux que le formalisme Zora ; la variation de la contribution paramagnétique, le terme spin orbite ou contact de fermi sont responsables de la valeur du déplacement chimique des composés.

Pour les agrégats purs neutres Ag_n ($n=2-9$) en phase gazeuse, les structures les plus stables ont été caractérisées et leurs propriétés structurales, énergétiques, magnétiques ainsi que leurs spectres d'absorption UV-Visible sont calculés par deux fonctionnelles CAM-B3LYP et LC-M06L, avec une grande base de type QZVP.

Mots clés: Déplacements chimiques en ^{195}Pt RMN, calculs de moments magnétiques, calculs des spectres UV-Visible.

Abstract

Our work deals with the study of the molecular magnetism. The calculations, mainly made by means of the functional theory of the density DFT, allowed to determine the electronic structures for systems of more or less important sizes with are clusters of platinum or aggregates of silver. These methods showed their efficiency in the calculations of the molecular structures, the chemical shift , magnetic moments, and the UV-VISIBLE specters in TD-DFT.

For the complexes mono and tri-nuclear based with platinum studied, the comparison between the parameters of chemical shift of ^{195}Pt calculated NMR and those experimental is generally completely satisfactory. The formalism Pauli reproducing better the experiment results than the formalism Zora; the variation of the paramagnetic contribution , the term spin orbit or contact of Fermi are responsible for the value of the chemical shift of compounds.

For the neutral pure aggregates Ag_n ($n=2-9$) in gas phase, the most stable structures were characterized and their structural, energy , magnetic properties as well as their specters of UV-VISIBLE absorption is calculated by CAM-B3LYP and LC-M06L, with a type QZVP basis.

Key word: chemical shift of ^{195}Pt , magnetic moments, UV-VISIBLE

ملخص

العمل المقدم في هذه الأطروحة يخص النظرية المغناطيسية للجزيئات . كل الحسابات تعتمد أساسا على الكثافة الالكترونية الوظيفية التي تسمح لنا بدراسة البنية الالكترونية لدرجات ذات أحجام مختلفة ومعتبرة سواء كانت من أجل معقدات البلاتين او الفضة . هذه النظريات اثبتت فاعليتها في حساب البنية الجزيئية, الإزاحة الكيميائية, العزم المغناطيسي والدراسة الطيفية فوق البنفسجية بنظرية TD-DFT .

المقارنة بين المعقد الأحادي و الثلاثي للبلاتين من ناحية الحسابات المجرات على , الإزاحة الكيميائية نجد توافق بين الحسابات النظرية والحسابات التجريبية نظرية Pauli اعطت نتائج أحسن مقارنة مع نظرية Zora. التنغير في التداخل في البارامغناطيسية Spin-orbit و Contact- Fermi هو المسؤول عن الإزاحة الكيميائية

الجزء الثاني من الحسابات يتضمن الدراسة على معقد الفضة في حالته الغازية, الذي يسمح لنا بعين المعقدات الأكثر استقرارا وبعدها قمنا بحساب خصائص البنية الجزيئية , الطاقوية , المغناطيسية, والدراسة الطيفية فوق البنفسجية . كل النتائج أثبتت توافق بين الحسابات النظرية والحسابات التجريبية. كل الحسابات اجريت باستعمال CAM-B3LYP و LCM06L مع قاعدة كبيرة QZVP .

الكلمات المفتاحية. بطريفة الارتباط الخطي للمحطات الدرية, الإزاحة الكيميائية ^{195}Pt , العزم المغناطيسي الطيفية فوق البنفسجية UV.