

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :.....

Série :.....

MEMOIRE

Présenté par

Mr : Djebli Yacine

Pour obtenir

Le grade de **MAGISTER EN CHIMIE THEORIQUE**

Intitulé

*Calculs des
propriétés
magnétiques de
nouveaux composés
à base de Platine*

Soutenu le/..../2008 devant la commission d'examen

M ^r . M. BENCHARIF	<i>Prof.</i>	Université Mentouri-CONSTANTINE	Président
Mr. D. ROUAG	<i>Prof.</i>	Université Mentouri-CONSTANTINE	Examineur
Mr. A. BOUGADA	<i>M. C</i>	Université Mentouri-CONSTANTINE	Examineur
Mr. T. BENLECHEB	<i>M. C</i>	Université Mentouri-CONSTANTINE	Rapporteur

The history of NMR, like any history, has no real beginning [1].

(L'histoire de la RMN, comme n'importe quelle histoire n'a pas réellement commencé)

[1] E. D. Becker, C. L. Fisk, C. L. Khetrpal

Remerciements

Mémoire ; nous lui en Ce travail a été entièrement réalisé avec les moyens modestes dont dispose le Laboratoire de Chimie des Matériaux que dirige Monsieur Mustapha Bencharif, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine.

*Malgré ses nombreuses charges, Monsieur **Mustapha Bencharif** a bien voulu assurer la présidence de notre jury de sommes infiniment reconnaissants.*

*Monsieur **Djamil-Azzedine Rouag**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine a accepté de juger notre travail ; qu'il accepte nos remerciements.*

*Nous exprimons également à Monsieur **Ali Boudjada**, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine notre satisfaction de le compter parmi les membres de notre jury de thèse.*

*Enfin, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Monsieur **Tahar Benlecheb**, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine mon directeur de thèse, pour m'avoir aidé le long de ce travail, pour sa disponibilité, pour la confiance qu'il m'a témoignée ainsi que pour les nombreux encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer dans mes moments difficiles.*

Mes autres remerciements, et non les moindres s'adressent à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes efforts, ainsi qu'à tous les membres de notre Laboratoire, pour toute la sollicitude que j'ai trouvée en eux.

SOMMAIRE

Introduction Générale.	1
Chapitre I : Concepts et Méthodes de la chimie théorique.	4
I.A) Les Méthodes <i>ab initio</i>.	4
I.A.1) Généralités.	4
I.A.1.1) Hamiltonien Moléculaire.	4
I.A.1.2) L'Approximation de Born-Oppenheimer.	5
I.A.2) La méthode de Hartree-Fock.	6
I.A.3) Fonctions de base.	10
I.A.4) Formulation de la Corrélation Electronique.	12
I.A.5) Les Méthodes Post-Hartree-Fock.	13
I.A.5.1) La Méthode Perturbative Møller-Plesset.	14
I.A.5.2) Les Méthodes Multi-Configurationnelles.	15
I.B) La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.	15
I.B.1) Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.	16
I.B.1.1) La Densité Electronique.	16
I.B.1.2) Premier théorème de Hohenberg-Kohn.	17
I.B.1.3) Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.	19
I.B.1.4) Equations de Kohn-Sham : Approche orbitalaire.	20
I.B.2) Traitement de l'échange et de la corrélation.	22
I.B.2.1) Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn.	23
I.B.2.2) Approximation locale.	24
I.B.2.3) L'approximation du gradient généralisé.	25
I.B.3) Les logiciels.	27
Bibliographie.	30

Chapitre II : Théorie des paramètres de R.M.N. 32

II.A) Le cadre théorique des déplacements chimiques et des constantes

de couplage spispin. 32

II.A.1) La théorie des perturbations dans le cadre du magnétisme. 32

II.A.1.1) Propriétés du premier et du second ordre. 32

II.A.1.2) Propriétés magnétiques. 34

II-A.1.3) La base des Orbitales Atomiques Invariantes de Jauge 35

Bibliographie. 37

Chapitre III : Calculs de RMN pour des composés contenant Pt. 39

III.1) Optimisation des géométries. 41

III.1.1) Composé: Cis-Pt(MeNH₂)₂I₂ 41

III.1.2) Composé: Trans-Pt(isoPrNH₂)₂I₂. 43

III.1.3) Composé: Trans-Pt(butNH₂)I₂. 44

III.1.4) Composé: Trans-Pt(Me₂NH)₂I₂. 45

III.1.5) Composé: Cis-Pt(Et₂NH)₂I₂. 47

III.1.6) Composé :Trans-Pt (4-isoPrNH₂)₂I₂. 48

III.1.7) Composé Trans-Pt (4-EtPhNH₂)₂I₂. 49

III.2) Calcul des paramètres de RMN. 50

III.2.1) Composé de référence K₂[PtCl₆. 50

III.2.2) Composé 1 : Cis- Pt(MeNH₂)₂I₂. 51

III.2.3) Composé 2 : Trans-Pt(isoPrNH₂)₂I₂. 52

III.2.4) Composé 3 : Trans-Pt (butNH₂)I₂. 53

III.2.5) Composé Trans-Pt(Me₂NH)₂I₂. 54

III.2.6) Composé: Cis-Pt(Et₂NH)₂I₂. 55

III.2.7) Composé 6 : Trans-Pt (4-isoPrNH₂)₂I₂. 56

III.2.8) Composé 7 : Trans-Pt (4-EtPhNH₂)₂I₂. 57

III.3) Une méthode de calcul de type empirique pour la détermination des grandeurs magnétiques moléculaires.	58
III.4) Aspect qualitatif	60
III.5) Temps de calculs.	62
III.6) Conclusion.	62
Bibliographie.	64
Conclusion générale.65

Introduction Générale

Le Platine est un élément métallique grisâtre, chimiquement inerte, relativement rare et plus précieux que l'or, de symbole Pt et de numéro atomique 78. Il appartient au groupe VIIIb (colonne 10) des éléments de transition et est situé dans la sixième période du tableau périodique.

C'est également l'élément chimique le plus important du groupe des métaux platinoïdes, dont les autres membres sont le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium et l'iridium. Les métaux platinoïdes ont probablement été utilisés sous forme d'alliages dans la Grèce et la Rome antiques. On les mentionne dans les textes européens du début du XVI^e siècle ; la première description du platine apparaît dans un ouvrage du médecin italien Julius Scaliger en 1557. La séparation des platinoïdes est effectuée pour la première fois au début du XIX^e siècle.

Le Platine possède des propriétés assez importantes. Il est malléable et ductile, se dilate faiblement sous la chaleur et possède une grande résistance électrique. Il présente un point de fusion élevé, d'environ 1 768 °C et bout vers 3 825 °C ; sa densité très élevée est d'environ 21,1 et sa masse atomique est de 195,08g/mole. Il est inerte chimiquement : il n'est pas attaqué par l'air, l'eau, les acides et les réactifs courants. Il se dissout lentement dans l'eau régale (mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique) en formant le chlorure platinique, de formule $[\text{PtCl}_4]^{-2}$. Le platine est attaqué par les halogènes et se combine par combustion avec l'hydroxyde de sodium, le nitrate de sodium et le cyanure de sodium. Il peut également former de nombreux complexes.

Du fait de son inertie chimique et de sa température de fusion élevée, le platine entre dans la composition de nombreux appareils de laboratoire, comme les creusets, les pinces, les conduits et les dispositifs pour combustion et évaporation. On ajoute généralement de petites quantités d'iridium au platine pour augmenter sa dureté et sa durée de vie. Le platine est également employé dans les contacts d'appareillages électriques et dans les instruments de mesure de hautes températures.

Il est très utilisé dans l'industrie chimique comme catalyseur, lorsqu'il est finement divisé, c'est-à-dire sous forme de « mousse » ou de « noir » de platine. On le trouve par exemple dans les pots catalytiques. Une quantité considérable de platine est également utilisée en

joaillerie, le platine étant alors souvent allié à l'or. En dentisterie, certains plombages sont faits de platine.

En ce qui concerne les dérivés de platine, ils constituent à l'heure actuelle une classe majeure d'agents anticancéreux. Depuis la découverte du cisplatine [1] et son autorisation de mise sur le marché en 1978, de nombreux composés de platine ont été synthétisés et évalués en tant que cytotoxiques, mais seulement cinq sont actuellement utilisés : le cisplatine[1] et le carboplatine[1] dans le monde entier, l'oxaliplatine[1] dans quelques pays (Europe, Etats-Unis), le nédaplatine[1] au Japon et le lobaplatine[1] en Chine. Si ces molécules partagent la propriété fondamentale de former des adduits sur l'ADN, ils présentent néanmoins des différences tant pharmacocinétiques qu'au niveau de leur spectre antitumoral.

Parmi les isotopes du Platine, ^{195}Pt qui possède un spin nucléaire non nul ($-1/2$) présente des signaux en spectroscopie RMN. Ces propriétés largement étudiées dans des complexes de Platine, permettent l'étude des structures et de la dynamique ainsi que les types de liaisons surtout dans les systèmes biologiques. Du fait que le Pt est largement utilisé comme catalyseur dans l'industrie et en médecine, ses propriétés chimiques en général, et celles magnétiques en particulier présentent un intérêt certain.

Dans le cadre de cette thèse, nous présentons dans le **chapitre I** le cadre général des méthodes de la chimie quantique à savoir : les méthodes dites 'ab initio', puis la théorie de la fonctionnelle de densité sur laquelle nous nous sommes basés pour conduire nos calculs (par l'intermédiaire du code ADF). Nous terminons par la présentation des principaux logiciels utilisés en méthode DFT (Density Functional Theory).

Le **chapitre II** se rapporte à la théorie quantique du magnétisme moléculaire. La méthode des perturbations est ainsi appliquée pour la détermination des propriétés magnétiques du second ordre, à savoir les tenseurs des susceptibilités magnétiques, le tenseurs des constantes d'écran(ou de déplacement chimique de RMN) et enfin les tenseurs des constantes de couplage nucléaires spin-spin. Le problème des orbitales atomiques de base y est également discuté, en relation avec les problèmes d'invariance de jauge. Concernant les composés renfermant des atomes lourds, une approche relativiste est présentée, permettant ainsi de pallier aux inconvénients de l'approche classique qui ne tient pas compte des vitesses élevées des électrons internes.

Nous nous sommes intéressés dans le **chapitre III** aux calculs des déplacements chimiques de Pt et des constantes de couplage spin-spin entre Pt et d'autres éléments chimiques légers, pour une série de composés renfermant cet élément. Avant de procéder à ce genre de calculs, il nous a semblé logique de procéder à une optimisation géométrique, afin de conserver le cadre intime de la méthode.

BIBLIOGRAPHIE

1. Oncologie (2007) 9: 741–745 © Springer 2007 DOI 10.1007/s10269-007-0700-7

Chapitre I : Concepts et Méthodes de la chimie théorique

Au début du XXI^{ème} siècle, les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique établies dans ce nouveau cadre. Au cours de ce chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la fonctionnelle de la densité d'autre part.

I.A) Les Méthodes *ab initio*

A.1) Généralités

A.1.1) Hamiltonien Moléculaire

L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde Φ satisfaisant à l'équation de Schrödinger [2] :

$$H\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (\text{I.A.1})$$

Dans un grand nombre de cas, l'hamiltonien H n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions : l'une dépend des coordonnées \mathbf{R} des noyaux et \mathbf{r} des électrons et l'autre dépend uniquement du temps :

$$\Phi = \Psi(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Theta(t) \quad (\text{I.A.2})$$

On est, dans ce cas, amené à résoudre une équation stationnaire :

$$H\Psi = E.\Psi \quad (\text{I.A.3})$$

L'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase :

$$\Theta(t) = \exp\left\{-i\frac{E}{h}t\right\} \quad (\text{I.A.4})$$

Le terme défini en (I.A.4) ne joue aucun rôle dans le calcul des quantités physiques et n'est en Général pas considéré.

Le passage d'une approche classique à une approche quantique amène à définir un hamiltonien (ici non relativiste). Dans le cas d'un agrégat isolé, on écrit celui-ci, en unités atomiques ($\hbar = e^2 = m_e = 1$), comme suit :

$$H = -\sum_{A=1}^M \frac{\Delta_A}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta}{2} + \sum_{A=1}^M \sum_{B \langle A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{i \langle j} \frac{1}{r_{ij}}$$

(I.A.5)

où A,B,..., désignent les noyaux et i,j,..., les électrons.

Les deux premiers termes de l'équation sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux T_{Noy} et des électrons T_{el} ; les autres termes sont des termes d'interaction de Coulomb pour chaque paire de particules chargées : terme de répulsion noyau-noyau $V_{noy-noy}$, terme d'attraction électron-noyau V_{el-noy} et terme de répulsion électron-électron V_{el-el} .

Une solution exacte de l'équation (I.A.3) est impossible dans le cas de systèmes poly électroniques. Il est donc nécessaire de mettre en oeuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

A.1.2) L'Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [3]. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. La fonction

d'onde électronique $\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ dépend explicitement alors des coordonnées \mathbf{r} et paramétriquement des \mathbf{R} . L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons.

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde Ψ_{el} ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsque l'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surfaces d'énergie potentielle

A. 2. La méthode de Hartree-Fock

Cette approximation est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio* (basées sur la fonction d'onde). Il n'existe de solutions exactes à l'équation (I.A.3) que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes polyélectroniques et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne – termes de la forme $(1/r_{ij})$ – qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule se déplaçant au sein d'un potentiel moyen causé par la présence de ses autres partenaires. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen. Cette approximation est nommée principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock (HF) tire avantage de cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule.

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde Ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, une bonne approximation de celle-ci est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater [4].

Ce déterminant est constitué de fonctions monoélectroniques nommées spin-orbitales et s'applique aux systèmes à couches dites "fermées" – correspondant au cas où tous les électrons sont appariés. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace f_i (orbitale) dépendant des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées : $\alpha(S) = 1/2$ et $\beta(S) = (-1/2)$. La densité de spin étant nulle pour un système à couches fermées, le système est ainsi symétrique par rapport à ces

deux valeurs ce qui rend possible la description d'une paire d'électrons en fonction d'une même orbitale f_i .

De cette manière, le déterminant polyélectronique associé au système à N électrons est constitué de $N/2$ orbitales $\{f_1, f_2, \dots, f_{N/2}\}$ sachant que deux spin-orbitales du déterminant comportant la même fonction spatiale possèdent des fonctions de spins différentes. Ceci permet donc de vérifier le principe de Pauli [5] qui postule que deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace.

La fonction d'onde polyélectronique s'écrit donc :

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} f_1 a(1) & f_1 b(1) & \dots & f_{N/2} a(1) & f_{N/2} b(1) \\ f_1 a(2) & f_1 b(2) & \dots & f_{N/2} a(2) & f_{N/2} b(2) \\ & & \dots & & \\ & & & \dots & \\ f_1 a(n) & f_1 b(n) & \dots & f_{N/2} a(n) & f_{N/2} b(n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.A.6})$$

Le formalisme basé sur une telle fonction d'onde Ψ est appelé Hartree-Fock Restreint [6,7]. Le modèle HF fournit un point de départ, soit pour faire des approximations supplémentaires comme dans le cas des méthodes semi-empiriques, soit pour ajouter des déterminants supplémentaires générant des solutions qui convergent vers une solution aussi proche que possible de la solution exacte de l'équation de Schrödinger électronique.

La théorie Hartree-Fock utilise le principe variationnel [8] permettant d'affirmer que, pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique Ψ sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte Ψ_0 d'où $\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0$, E_0 représentant la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte.

Pour un système non dégénéré, l'égalité n'est atteinte que lorsque Ψ est identique à Ψ_0 .

L'énergie de la fonction d'onde exacte peut ainsi servir de borne limite inférieure à l'énergie calculée pour n'importe quelle autre fonction d'onde antisymétrique normalisée. Ainsi, le déterminant de Slater optimal est obtenu en cherchant le minimum énergétique et en minimisant le terme $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$.

A partir de la fonction d'onde définie en (I.A.6), on aboutit pour les orbitales à des équations monoélectroniques de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} f(1)j_i(1) = e_i j_i(1) \\ f(1) = h(1) + V_{eff} = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \end{array} \right\} \quad (\mathbf{I.A.7})$$

L'index 1 renvoie à la position d'un électron et insiste sur le caractère monoélectronique des différents opérateurs. Le terme V_{eff} représente le potentiel moyen dans lequel se déplacent les électrons. Il est constitué d'une somme d'opérateurs de Coulomb J_a et d'échange K_a définis comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_a(1) = \int_2 j_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} j_a(2) . dr_2 \\ K_a(1)j_i(1) = \left[\int_2 j_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} j_i(2) . dr_2 \right] j_a(1) \end{array} \right\} \quad (\mathbf{I.A.8})$$

L'opérateur de Coulomb $J_a(i)$ représente le potentiel lié à la distribution de charge moyenne des électrons. L'opérateur d'échange $K_a(i)$ n'a pas d'interprétation physique au sens classique du terme mais il est présent car les particules élémentaires, telles que les électrons, ne sont pas discernables. De plus, une partie importante de l'opérateur d'échange sera une correction à l'erreur d'auto-interaction présente dans le terme de Coulomb.

Il sera donc possible d'écrire l'expression de l'énergie électronique en fonction de h , J et K :

$$E^{RHF} = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\mathbf{I.A.9})$$

Les équations de Hartree-Fock (**1.A.9**) sont trop complexes pour permettre une résolution directe par des techniques d'analyse numérique. Il est donc nécessaire d'effectuer une transformation supplémentaire qui sera plus adaptée. Pour ce faire, une nouvelle approximation consiste à exprimer les orbitales moléculaires (OM) comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions monoélectroniques $\{c_m\}$: c'est l'approximation LCAO de l'anglais *Linear Combination of Atomic Orbitals*.

Ces fonctions de base sont en général centrées sur les noyaux des différents atomes de la molécule. Ainsi, les orbitales peuvent s'écrire sous la forme :

$$j_i = \sum_{m=1}^K C_{mi} \cdot C_m \quad i=1,2,\dots, K \quad (\text{I.A.10})$$

Le calcul des OM se ramène donc à la détermination des coefficients C_{mi} . Le déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des N/2 orbitales de plus basses énergies.

A partir de l'équation précédente, il est possible de réécrire l'égalité (I.A.7) sous la forme :

$$\sum_n C_{ni} \int c_m^*(1) f(1) c_n(1) dr_1 = e_i \sum_n C_{ni} \int c_m^*(1) c_n(1) dr_1 \quad (\text{I.A.11})$$

On aboutit ainsi aux équations de Roothaan et Hall [9,10] qui s'écrivent comme suit :

$$\sum_{n=1}^K (F_{mn} - e_i D_{mn}) C_{ni} = 0 \quad m = 1,2,\dots, K \quad (\text{I.A.12})$$

Avec comme définition de F_{mn} et S_{mn} :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{mn} = \int c_m^*(1) f(1) c_n(1) dr_1 \\ S_{mn} = \int c_m^*(1) c_n(1) dr_1 \end{array} \right\} \quad (\text{I.A.13})$$

La forme matricielle de l'expression (I.A.13) devient donc :

$$FC = SCe \quad (\text{I.A.14})$$

où chaque élément est une matrice :

- ϵ est une matrice diagonale des énergies orbitales : chacun de ces éléments e_i représente l'énergie orbitale d'un électron de l'OM j_i .
- F est la matrice de Fock représentant l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale.
- S est la matrice recouvrement représentant le recouvrement entre chaque orbitale.
- C est la matrice constituée des coefficients des orbitales moléculaires sur les fonctions de base.

Etant donné que la matrice de Fock F dépend des coefficients de la matrice C , l'équation (I.A.14) n'est pas linéaire et doit être résolue de manière itérative à l'aide de la procédure

nommée champ auto-cohérent ou Méthode SCF de l'anglais *Self-Consistent Field*. Lorsque cette procédure converge, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales d'où le nom de la technique. Les solutions produisent un ensemble d'orbitales qui sont, soit occupées, soient vides et le nombre total d'orbitales est égal au nombre de fonctions de base utilisées.

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais *Restricted Hartee-Fock* et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais *Unrestricted Hartee-Fock* [11-12]. Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites "fermées" contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites « ouvertes » et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin α et β . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

Il faut également remarquer que, dans le cadre de la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Il n'y a donc pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation.

A.3) Fonctions de base

Les méthodes *ab initio* permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètre de lissage ou de données expérimentales.

Cependant, une des approximations inhérentes à ces méthodes consiste en l'introduction d'un ensemble de fonctions de base.

Les orbitales moléculaires Hartree-Fock sont définies d'après l'équation (I.A.8) comme des combinaisons linéaires de fonctions monoélectroniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs.

Il y a quatre types de fonctions de base (également nommées orbitales atomiques) communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

§ Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais *Slater Type Orbitals* [13]

§ Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais *Gaussian Type Orbitals* [14]

§ Les fonctions de base numérique

§ Les ondes planes

Les orbitales de type Slater, en coordonnées sphériques, sont de la forme :

$$c_{x,n,l,m}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j}) = NY_{l,m}(\mathbf{q}, \mathbf{j}) r^{n-1} \exp\{-xr\} \quad (\text{I.A.15})$$

où N est un facteur de normalisation, x est l'exposant orbitalaire, n, l, m sont les nombres quantiques et $Y_{l,m}$ est une fonction harmonique sphérique usuelle.

Il est à noter qu'une STO ne possède pas de noeuds radiaux comme on pourrait s'y attendre pour la description d'une orbitale atomique. Ces noeuds seront donc introduits par le biais de combinaisons linéaires de STO. Ces fonctions présentent une décroissance correcte, de type exponentielle avec r et ont un bon comportement près du noyau : elles présentent des effets de pointe traduisant une annulation de leur dérivée à l'origine.

Les orbitales de type Gaussienne peuvent être formulées comme suit :

$$c_m(r - R_A) = P(r - R_A) \sum_p d_{pm} g_p(\mathbf{a}_{pm}, |r - R_A|) \quad (\text{I.A.16})$$

où g_p et $P(r)_p$ sont définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} g_p(\mathbf{a}, r) = \exp\{-\mathbf{a} \cdot r^2\} \\ P(r) = C \cdot x^n \cdot y^m \cdot z^l \end{array} \right\} \quad (\text{I.A.17})$$

Chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position R_A . Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitaux atomiques correspondants aux solutions des équations HF pour les atomes isolés. La partie angulaire $P(r)$ de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable. En fonction du degré de ce polynôme (0,1,2, etc.), il sera possible de définir des gaussiennes de type s, p, d, etc. La partie radiale de la fonction est définie, pour sa part, comme une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, g_p . Les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO (les coefficients et exposants du polynôme, les coefficients d_{pm} et les exposants \mathbf{a}_{pm} de la contraction) sont fixés et définissent la base de travail.

Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. De manière générale, les primitives à petit exposant - qui sont diffuses – ne sont pas contractées tandis que les autres sont réparties dans des contractions, initialement groupées pour reproduire les STO [15].

On peut ainsi définir les bases suivantes :

- ü La base single- ξ ou SZ dans le cas d'une seule contraction
- ü La base double- ξ ou DZ dans le cas de 2 contractions
- ü La base triple- ξ ou TZ dans le cas de 3 contractions
- ü etc...

Par exemple, une base DZ est construite en doublant le nombre de fonctions de base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision.

On peut également privilégier les orbitales de valence avec des bases Split-Valence – SV – qui sont construites en augmentant uniquement le nombre de fonctions de la couche de valence et en ne conservant qu'une seule fonction de chaque type de symétrie pour les niveaux de coeur.

Au final, l'ajout de fonctions de polarisation permettra d'accroître la qualité des résultats ; ces fonctions décrivant la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

A partir de là, les bases dites de Pople [16,17] sont de type Split Valence et définies par :

- § n-ijG pour les bases DZ (pour la valence),
- § n-ijkG pour les bases TZ (pour la valence),

où n est le nombre de primitives pour les orbitales internes et i, j, k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. L'adjonction de fonction de polarisation amènera à une notation du type n-ijG**.

A.4) Formulation de la Corrélation Electronique

Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Cela signifie donc que la quantité E_{HF} est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. En effet, la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. La corrélation entre deux électrons de spins parallèles (dite de Fermi) est en

partie décrite dans les méthodes Hartree-Fock. Outre cette corrélation de Fermi, il existe, par ailleurs, la corrélation de Coulomb due à la répulsion électrostatique entre les électrons.

La différence entre les résultats obtenus en HF et ceux issus de la solution exacte de l'équation de Schrödinger est appelée énergie de corrélation, définie par :

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \langle 0$$

E_{corr} est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif HF, V_{eff} . Dans un schéma de ce type, on peut considérer que les électrons sont souvent proches les uns des autres car l'interaction électrostatique n'est traitée que par des termes moyennés. Le terme de répulsion interélectronique est donc trop grand et l'énergie E_{HF} est plus grande que l'énergie exacte E_0 .

Cet écart pouvant être d'une grande importance, il est nécessaire de pouvoir le prendre en compte pour le calculs des propriétés d'un système moléculaire – contenant, en particulier, des ions métalliques - et de pouvoir l'intégrer au sein d'un calcul de structure électronique.

Avant de présenter les différentes approches permettant de tenir compte de ces effets de corrélation électronique, il est utile d'introduire les concepts de corrélation dynamique et de corrélation statique.

Le terme de corrélation dynamique est employé pour évoquer la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs. Le terme de corrélation statique est quant à lui relié à l'existence de déterminants de Slater dégénérés en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut être décrit par un seul déterminant de Slater, cas rencontré par exemple lors de la séparation dans l'espace d'une paire d'électrons, notamment lors de processus dissociatifs entre deux atomes. Un exemple typique en est la dissociation de la molécule de H_2 .

A.5) Les Méthodes Post-Hartree-Fock

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Elles se partagent en deux catégories : les méthodes perturbatives et les méthodes multi-configurationnelles. Selon la méthode, une partie plus ou moins grande de la corrélation pourra être atteinte. Ces méthodes font appel à une fonction

d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

La méthode Post-HF la plus économique est la théorie perturbative de Møller-Plesset au second ordre (MP2). Cette méthode peut-être également utilisée à des ordres supérieurs (MP3, MP4, etc.) qui requièrent davantage de ressources informatiques. Il n'est, par ailleurs, pas possible d'affirmer que les résultats soient améliorés avec l'augmentation de l'ordre de la perturbation. Parmi les méthodes multi-configurationnelles, nous pouvons citer la méthode d'Interaction de Configurations ou CI de l'anglais *Configuration Interaction* en anglais et MCSCF de l'anglais *Multi-Configuration Self-Consistent Field*.

A.5.1) La Méthode Perturbative Møller-Plesset

La théorie des perturbations Møller-Plesset [18] s'exprime dans le cadre du développement de type Raleigh-Schrödinger, souvent appelée *Many-Body Perturbation Theory*. Cette théorie s'applique lorsque l'hamiltonien H du système peut se décomposer en deux termes : un hamiltonien d'ordre zéro H_0 dont les fonctions propres \mathcal{Y}_i^0 sont connues et dont les valeurs propres E_i^0 ne sont pas trop éloignées des valeurs propres recherchées de H et d'un terme perturbatif $\lambda.V$ supposé petit devant H_0 .

En mécanique quantique, les méthodes perturbatives peuvent être utilisées dans le but d'ajouter des corrections à des solutions utilisant l'approximation des particules indépendantes.

Nous avons ainsi :

$$\begin{cases} H = H_0 + IV \\ H_0 \mathcal{Y}_i = E_i^0 \mathcal{Y}_i \quad i = 1, 2, \dots, \infty \end{cases} \quad (\text{I.A.18})$$

Les énergies E_i^0 sont les solutions, choisies orthogonales ou non, de l'hamiltonien non perturbé pour une base complète ; λ est un paramètre déterminant la taille de la perturbation.

L'énergie totale corrigée à l'ordre deux est donnée par :

$$E_0 = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{i,j}^{N/2} \sum_{r,s}^{N/2} \frac{2\langle ir | js \rangle \langle ri | sj \rangle - \langle ir | js \rangle \langle rj | si \rangle}{e_i + e_j - e_r - e_s} \quad (\text{I.A.19})$$

Les trois termes constitutifs de l'équation (I.A.19) sont respectivement les corrections d'ordre 0, d'ordre 1 et d'ordre 2. Les indices i et j concernent les orbitales occupées et les indices r et s correspondent aux orbitales virtuelles dans Ψ_{HF} . Suivant la définition de la correction au second ordre, l'énergie totale ainsi calculée sera toujours inférieure à l'énergie HF.

Il faut également noter que ces méthodes ne prennent en compte que la corrélation dynamique et qu'il faut faire appel à des méthodes multi-configurationnelles afin d'inclure la corrélation statique.

A.5.2) Les Méthodes Multi-Configurationnelles

La méthode Hartree-Fock détermine, pour une base donnée, une fonction d'onde monodéterminante. Pour améliorer le résultat HF, il est possible d'utiliser une fonction d'onde contenant plusieurs déterminants. Les méthodes multi-configurationnelles utilisent donc la fonction d'onde HF comme point de départ.

La forme générale de la fonction d'onde multi-configurationnelle est :

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{i \neq 0} a_i \Psi_i \quad (\text{I.A.20})$$

où a_0 est en général proche de 1.

Ces méthodes diffèrent dans leur manière de calculer les coefficients a_i qui pondèrent les kets Ψ_i , a_0 étant déterminé par les conditions de normalisation.

I.B) La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais *Density Functional Theory* a été considérablement développée pour

l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- ∅ Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- ∅ La méthode peut-être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- ∅ Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- ∅ L'aspect monodéterminantal permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

I.B.1) Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ).

I.B.1.1) La Densité Electronique

Lors du précédent chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que

particule individuelle [1], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad \text{(I.B.1)}$$

$\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r.

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

I.B.1.2) Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $n_{ext}(r)$ fixe complètement l'hamiltonien H_{el} . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

Qu'en est-il maintenant si nous considérons le point de vue électronique ? Il existe deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [2] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $n_{ext}(r)$ est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (R_a) et des charges nucléaires (Z_a), par ajout de la densité électronique (ρ), nous pouvons construire l'hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde Ψ_{fond} et à l'énergie E_{fond} fondamentale propres de ce système :

$$r \Rightarrow \{N, Z_a, R_a\} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \quad (\text{I.B.2})$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $r(r)$, $E = E[\psi]$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système (N, n_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{cases} E[r(r)] = F_{HK}[r(r)] + \int r(r) n_{ext}(r) dr \\ E[r(r)] = T_{el}[r(r)] + V_{el-el}[r(r)] + V_{el-noy}[r(r)] \\ F_{HK}[r(r)] = T_{el}[r(r)] + V_{el-el}[r(r)] \end{cases} \quad (\text{I.B.3})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{el}[r]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{el-el}[r]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous pouvons extraire de V_{el-el} la partie classique, énergie de Hartree $V_{el-el}^{cla}[r]$.

$$V_{el-el}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{r}(r)\mathbf{r}(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I.B.4})$$

I.B.1.3) Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème [2] que nous pouvons énoncer de la façon suivante: l'énergie $E[\mathbf{r}_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\mathbf{r}_{test}(r) \geq 0$ et $\int \mathbf{r}_{test}(r) dr = N$ et associée à un potentiel extérieur \mathbf{n}_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\mathbf{r}_{fond}]$.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\psi]$ [3,4]. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai.

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \mathbf{y}_{test} | H | \mathbf{y}_{test} \rangle = E[\mathbf{r}_{test}] \geq E_{fond} = \langle \mathbf{y}_{fond} | H | \mathbf{y}_{fond} \rangle \quad (\text{I.B.5})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe \mathbf{n}_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\mathbf{r})$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

I.B.1.4) Equations de Kohn-Sham : Approche orbitale

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, F_{HK} , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes (T_{el} et V_{el-el}) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham [5] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité $r(r)$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $r(r)$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences :

- Ø Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons (ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (f_i) ;
- Ø Détermination de la densité électronique à travers la sommation de $|f_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|y|^2$ sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par r ;
- Ø L'énergie cinétique (T_{el}) et l'énergie potentielle (V_{el-el}) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique. L'énergie cinétique classique (T_{el}^{ind}) provient du système

de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique (V_{el-el}^{cla}) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste (énergies cinétique et potentielle non-classiques) a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, E_{xc} [6-8]. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte :

$$E_{xc} = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + (V_{el-el} - V_{el-el}^{ind}) = T_{el}^{dep} + V_{el-el}^{ncla} \quad (\text{I.B.6})$$

- Ø Ce terme d'échange-corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_{el}[\mathbf{r}]$ et $V_{el-el}[\mathbf{r}]$ à une expression où les fonctionnelles $T_{el}^{ind}[\mathbf{r}]$ et $V_{el-el}^{cla}[\mathbf{r}]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange-corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{xc} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.
- Ø L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel (\mathbf{n}_{ext}), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes (T_{el}^{ind}) avec un terme dépendant du potentiel effectif ;
- Ø Ce potentiel effectif (\mathbf{n}_{eff}) contient le potentiel externe (\mathbf{n}_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-corrélation (\mathbf{n}_{xc}) défini comme :

$$\mathbf{n}_{xc} = \frac{dE_{xc}}{dr} \quad (\text{I.B.7})$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn-Sham:

- ü La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$v_{eff}(\mathbf{r}) \rightarrow v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + n_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.B.8})$$

- ü La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les f_i

$$V_{eff}(\mathbf{r}) \rightarrow \left[-\frac{1}{2} \Delta + n_{eff}(\mathbf{r}) \right] f_i(\mathbf{r}) = e_i f_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.B.9})$$

- ü La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |f_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.B.10})$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière autocohérente.

I.B.2) Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher

l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

I.B.2.1) Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn

L'énergie d'échange-corrélation regroupe les termes cinétiques et électrostatiques non classiques (T_{el}^{dep} et V_{el-el}^{ncla}). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : c'est le principe d'exclusion de Pauli - les électrons de même spin se repoussent. D'autre part, deux électrons de moments de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter électroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans E_{xc} .

La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons de spins différents sont séparés.

Le choix de Kohn et Sham est d'autant plus judicieux car l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale [9,10]. Dans le cas présent, il ne figure que l'échange dont l'effet dominant est dans E_{xc} ($E_c \approx 10\% E_x$).

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron.

Le trou d'échange-corrélation peut donc être subdivisé en trou de Fermi pour l'échange et en trou de Coulomb pour la corrélation. De manière imagée, la forme du trou peut être vue comme sphérique dans le cas d'une approche locale.

I.B.2.2) Approximation locale

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à E_{xc} qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham et consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation locale de la densité ou LDA de l'anglais *Local Density Approximation* doit donc reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même. Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$\begin{cases} E_{xc}^{LDA}(r) = \int r(r) e_{xc}(r(r)) dr \\ E_{xc}^{LSDA}(r_a, r_b) = \int r(r) e_{xc}(r_a(r), r_b(r)) dr \end{cases} \quad (\text{I.B.11})$$

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue. L'approximation de $E_{xc}(r)$ est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $e_{xc}(r(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $r(r)$. De plus, $e_{xc}(r(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation:

$$e_{xc}(r(r)) = e_x(r(r)) + e_c(r(r)) \quad (\text{I.B.12})$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" [11] (symbolisé par S du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$e_x^S(r(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3r(r)}{p} \right)^{1/3} \quad (\text{I.B.13})$$

La partie corrélation $e_c(\mathbf{r}(r))$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [12] a obtenu le plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [13].

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant sur des portions infinitésimales les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique. Cependant, la LDA est étonnamment efficace et son application aux atomes et aux molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

I.B.2.3) L'approximation du gradient généralisé

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{xc}^{GEA}[\mathbf{r}] = \int e_{xc}^{GEA}(\mathbf{r}(r))\mathbf{r}(r) dr + \int C_{xc}(\mathbf{r}(r)) \frac{|\nabla \mathbf{r}(r)|}{r^{4/3}} dr + \dots \quad (\text{I.B.14})$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou *Gradient Expansion Approximation* en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\mathbf{r}, \nabla \mathbf{r}] = \int e_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}(r), \nabla \mathbf{r}(r)) dr \quad (\text{I.B.15})$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}, \nabla \mathbf{r}) = E_x^{GGA}(\mathbf{r}, \nabla \mathbf{r}) + E_c^{GGA}(\mathbf{r}, \nabla \mathbf{r}) \quad (\text{I.B.16})$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$E_x^{GGA}(\mathbf{r}, \nabla \mathbf{r}) = E_x^{LDA} - \int F(s(r)) r^{4/3}(r) dr \quad (\text{I.B.17})$$

où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(r) = \frac{|\nabla \mathbf{r}(r)|}{r^{4/3}(r)} \quad (\text{I.B.18})$$

Nous pouvons ainsi citer les fonctions de Becke (B88) [14], celles de Perdew (PW86) [15] et celles de Handy et Cohen (OPTX) [16].

○ **B88**

La fonctionnelle d'échange B88 est basée sur une analyse dimensionnelle et sur un comportement asymptotique correct de la densité d'énergie d'échange :

$$F^{B88}(s) = \frac{bs^2}{1 + 6bsx \sinh^{-1}(s)} \quad \text{avec } b = 0,0042 \text{ u.a} \quad (\text{I.B.19})$$

β est un paramètre empirique déterminé par une analyse des moindres carrés des énergies d'échange des six atomes de gaz rares (de He à Rn).

La fonctionnelle de Perdew et Wang (PW91) [17] provient d'une modification de cette fonctionnelle pour qu'elle satisfasse à certaines conditions de mise à l'échelle.

○ **PW86**

Cette fonctionnelle est basée sur une analyse de l'expansion du gradient du trou d'échange corrélation autour de sa forme LSDA.

$$F^{PW86}(s) = \left[1 + 1,296 \left(\frac{s}{p} \right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p} \right)^4 + 0,2 \left(\frac{s}{p} \right)^6 \right]^{1/15} \quad \text{avec} \quad p = (24p^2)^{1/3} \quad \text{(I.B.20)}$$

La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [18] est une modification de cette fonctionnelle. Il est intéressant de remarquer que ni PW86, ni PBE ne contiennent de paramètres empiriques.

I.B.3) Les logiciels

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique avec pour chacun, des spécificités que nous allons détailler dans ce paragraphe.

Pour le travail de thèse présenté dans ce manuscrit, nous avons essentiellement utilisé le programme ADF (*Amsterdam Density Functional* en anglais) développé dans les années 70 par Baerends et collaborateurs [29] et constamment amélioré depuis.

Ce logiciel se base sur un processus de calcul itératif analogue à la procédure SCF décrite dans le précédent chapitre et utilise une approche dite "fragmentée" de telle sorte que :

- Le système polyatomique à calculer est construit conceptuellement à partir de fragments qui peuvent être de simples atomes ou des éléments de taille plus importante comme des ligands, des groupes fonctionnels ou des molécules.
- Les orbitales monoélectroniques moléculaires sont calculées comme combinaisons linéaires d'orbitales de fragments.
- Les analyses de l'énergie de liaison se font en termes de propriétés de fragments, l'énergie totale du système étant référencée par rapport à celle de la somme des fragments.

Le programme ADF dispose initialement d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation et permet également d'incorporer les effets relativistes au sein des calculs soit par le biais d'une approche scalaire soit par l'inclusion des termes de spin-orbit.

Les fonctionnelles locales (LDA) disponibles avec ce logiciel sont Xalpha et VWN [12].

Les fonctionnelles semi-locales (GGA) disponibles sont :

§ Pour la partie échange : B88 [14], PW86 [15], PW91 [17]

§ Pour la partie corrélation : P86 [15], PW91, LYP [19].

Certaines de ces fonctionnelles contiennent à la fois les parties d'échange et de corrélation dans leur implémentation : c'est notamment le cas de PW91 ou BLYP.

Depuis 2006, il est à noter la possibilité d'utiliser les fonctionnelles hybrides de type B3LYP ou O3LYP. Cette implémentation trouve tout son intérêt pour ce qui concerne, notamment, le calcul de propriétés magnétiques comme nous le verrons par la suite.

Les bases utilisées par ADF sont des orbitales de type Slater dont la gamme varie de la base minimale à la qualité type TZ2P (base Triple Zeta associée à deux fonctions de polarisation contribuant à déformer le nuage électronique). Ce programme permet ainsi de générer des bases de très haute qualité quand la situation le requiert.

Les fonctionnalités d'ADF permettent l'évaluation des points suivants:

- Ø Minimums d'énergie
- Ø Etats de transition
- Ø Chemins réactionnels
- Ø Fréquences de vibrations de spectres I.R
- Ø Effets de solvant
- Ø Propriétés moléculaires - observables issues des spectroscopiques R.M.N, R.P.E, ...

Il existe d'autres logiciels de chimie quantique, utilisés pour les calculs DFT comme présenté dans le tableau ci-dessous :

Logiciel	Provenance	Base	Fonctionnalités
Gaussian[30]	USA	Gaussienne	<ul style="list-style-type: none"> • Le plus populaire et le plus usité • Idéal pour les systèmes à couches fermées • Plusieurs méthodes disponibles : <ul style="list-style-type: none"> - HF : RHF, UHF, ROHF,... - DFT : LDA, GGA, hybrides - Møller-Plesset, CI, CASSCF
Orca	Allemagne	Gaussienne	<ul style="list-style-type: none"> • Plusieurs méthodes disponibles : <ul style="list-style-type: none"> - HF : RHF, UHF, ROHF,... - DFT : LDA, GGA, hybrides - Møller-Plesset, CI, CASSCF - Semi-empiriques : AM1, PM3, ZINDO, MNDO,... • Prédiction des propriétés moléculaires, électroniques et magnétiques d'atomes, molécules et clusters : <ul style="list-style-type: none"> - calculs des états excités (TDDFT) - modélisation de paramètres spectroscopiques (RPE, RMN, Mössbauer, IR et Raman, ...)
deMon [31]	Canada	Gaussienne	Calculs précis et rapides des systèmes de grande taille incluant des métaux de transition avec optimisation de géométrie et recherche des états de transition
DGauss [32]	USA	Gaussienne	Prédiction des propriétés moléculaires, électroniques et magnétiques d'atomes, molécules et clusters : <ul style="list-style-type: none"> § calcul des fréquences IR et Raman § simulation de spectres RMN et photoélectroniques, § densités d'états en chimie du solide, ...
Dmol [33]	Suisse	Gaussienne	Code utilisé en recherche dans l'industrie pharmaceutique Prédiction des propriétés thermochimiques et optiques

Tableau I.B.1 : Les divers logiciels de chimie quantique

BIBLIOGRAPHIE

Les Méthodes *ab initio*

1. L. de Broglie, *Ann. Physik* **3**, 22 (1925).
2. E. Schrödinger, *Ann. Physik* **84**, 361 (1926).
3. M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84** (1927).
4. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
5. W. Pauli, *Z. Physik.* **31**, 765 (1925).
6. D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
7. V. Z. Fock, *Z. Physik.* **61**, 126 (1930).
8. A. Szabo et N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry". McGraw-Hill, New York (1982).
9. C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys* **23**, 69 (1951).
10. G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A205**, 541 (1951).
11. G. Berthier, *J. Chem. Phys.* **51**, 363 (1954).
12. J. A. Pople et R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
13. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **57**, 57 (1930).
14. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A200**, 542 (1950).
15. E. Clementi, *IBM J. Res et Dev.* **9**, 2 (1965).
16. J. A. Pople, R. Ditchfield, et W. J. Hehre, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
17. J. A. Pople, R. Ditchfield, et W. J. Hehre, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

1. W. Heisenberg, *Z. Physik* **43**, 172 (1927).
2. P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
3. M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **76**, 6062 (1979).
4. M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
5. W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **137**, 1697 (1965).
6. J. Harris et R. O. Jones, *J. Phys. F* **4**, 1170 (1974).
7. R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* **81**, 2403 (1984).

8. O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
9. C. O. Almbladh et A. C. Pedroza, *Phys. Rev. A* **29**, 2322 (1984).
10. A. Savin, H. Stoll, et H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* **70**, 407 (1986).
11. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
12. S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
13. D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
14. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
15. J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
16. N. C. Handy et A. J. Cohen, *Mol. Phys.* **99**, 403 (2001).
17. J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 244 (1992).
18. J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
19. C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
20. E. J. Baerends, D. E. Ellis, et P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973).
21. E. J. Baerends et P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 52 (1973).
22. E. J. Baerends et P. Ros, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **12**, 169 (1978).
23. E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, et W. Ravenek, *Inorg. Chem.* **29**, 350 (1990).
24. E. J. Baerends et G. teVelde, *J. Comp. Phys.* **99**, 84 (1992).
25. G. Te Velte, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. VanGisbergen, J. G. Snijders, et T. Ziegler, *J. Comp. Chem.* **22**, 931 (2001).
26. J. A. Pople et al., Gaussian 98 (Revision A.7) Gaussian.inc. Pittsburgh PA (1998).
27. M. E. Casida et al., deMon Software (1997).
28. U. DGauss, Cray Research Inc., Cray Research Park, 655 Lone Oak Drive, Eagan, MN 55121
29. J. E. Ridley and M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta.* **42**, 223.
30. J. A. Pople et al., Gaussian 98 (Revision A.7) Gaussian.inc. Pittsburgh PA (1998).
31. M. E. Casida et al., deMon Software (1997).
32. U. DGauss, Cray Research Inc., Cray Research Park, 655 Lone Oak Drive, Eagan, MN 55121
33. J. E. Ridley and M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta.* **42**, 223.

Chapitre II : Théorie des paramètres de R.M.N

En spectroscopie RMN, l'action d'un champ magnétique externe \vec{B} sur un noyau moléculaire de spin non nul dépend essentiellement de son environnement électronique. Deux moments magnétiques nucléaires peuvent également être couplés par l'intermédiaire d'une polarisation magnétique, due au système électronique. Les premières bases théorique donnant les expressions de ces grandeurs de RMN, à savoir les tenseurs des déplacements chimiques σ et les tenseurs des constantes de couplage spin-spin J ont été présentées par N.F.Ramsey[2-8] dans les années 1950-53. Aussitôt après, des résultats de type semi-empirique s'accumulèrent fournissant une assez bonne compréhension surtout qualitative des phénomènes de RMN. A partir des années soixante, plusieurs auteurs ont publié des calculs 'ab initio' pour ce type de propriétés (voir Tableau ci-dessous). Pour de plus amples informations concernant ce sujet, le lecteur peut consulter l'historique présenté par Hameka [9], et mieux encore les volumes 7 et 9 de la revue 'Encyclopedia of NMR' [1].

II.A) Le cadre théorique des déplacements chimiques et des constantes de couplage spin-spin.

II.A.1) La théorie des perturbations dans le cadre du magnétisme :

II.A.1.1) Propriétés du premier et du second ordre :

Considérons un Hamiltonien H qui dépend analytiquement d'un paramètre I , et admettons que les valeurs propres E et les fonctions propres correspondantes Ψ peuvent se développer en série de puissance de I . La $k^{\text{ième}}$ dérivée de E par rapport à I constitue alors la propriété d'ordre k .

$$H = H_0 + I.H_1 + I^2.H_2 + \dots$$

$$E = E_0 + I.E_1 + I^2.E_2 + \dots$$

$$\Psi = \Psi_0 + I.\Psi_1 + I^2.\Psi_2 + \dots$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial I}\right)_{I=0} = E_1, \left(\frac{\partial^2 E}{\partial I^2}\right)_{I=0} = 2E_2$$

La méthode standard pour l'évaluation de ces propriétés repose sur la théorie des perturbations. On aura ainsi :

$$E_1 = \langle \Psi_0 | H_1 | \Psi_0 \rangle$$

$$E_2 = \langle \Psi_0 | H_2 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | H_1 | \Psi_1 \rangle$$

Avec Ψ_1 solution de l'équation $(H_0 - E_0)\Psi_1 + (H_1 - E_1)\Psi_0 = 0$

Dans sa formulation SOS (Sum-Over-States ou somme sur les états) dans laquelle Ψ_1 est exprimée sous forme de combinaison linéaire des états propres j_p de H_0 avec les valeurs propres e_p ($y_0 = j_0; e_0 = E_0$), la théorie des perturbations fournit :

$$E_2 = \sum_{p>0} \frac{|\langle j_0 | H_1 - E_1 | j_p \rangle|^2}{e_0 - e_p}$$

D'autre part, l'Hamiltonien peut dépendre de deux ou plusieurs paramètres, d'où :

$$H = H_0 + k.H_{10} + l.H_{01} + k^2.H_{20} + l^2.H_{02} + k.l.H_{11} + \dots$$

$$E = E_0 + k.E_{10} + l.E_{01} + k^2.E_{20} + l^2.E_{02} + k.l.E_{11} + \dots$$

$$E_{10} = \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right)_{(k=0, l=0)}, \quad E_{01} = \left(\frac{\partial E}{\partial l} \right)_{(k=0, l=0)}, \quad E_{11} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k \partial l} \right)_{(k=0, l=0)}$$

De telles propriétés mixtes seront évaluées à l'aide de la double (ou multiple) théorie des perturbations.

Par exemple, pour la propriété mixte d'ordre deux E_{11} , on aura:

$$E_{11} = \langle y_0 | H_1 | y_0 \rangle + 2 \operatorname{Re} \langle y_0 | H_{10} | y_{01} \rangle = \langle y_0 | H_1 | y_0 \rangle + 2 \operatorname{Re} \langle y_0 | H_{01} | y_{10} \rangle$$

Le fait que E_{11} s'exprime en fonction de y_{01} et de y_{10} est une manifestation du théorème d'échange de Dalgarno [10].

Les deux paramètres de perturbation k et l peuvent se référer à deux champs différents ou à deux composantes cartésiennes du même champ. Dans la formulation SOS, on a :

$$E_1 = \langle y_0 | H_{11} | y_0 \rangle + \sum_{p>0} \frac{\langle j_0 | H_{10} - E_{10} | j_p \rangle \langle j_p | H_{01} - E_{01} | j_0 \rangle}{e_0 - e_p}$$

II.A.1.2) Propriétés magnétiques :

Considérons explicitement les composantes d'un champ magnétique externe constant et homogène :

$$\mathbf{B}_0 = (B_{0x}, B_{0y}, B_{0z})$$

et ceux d'un moment magnétique centré sur le k^{ieme} noyau :

$$\mathbf{m}_k = (m_{kx}, m_{ky}, m_{kz})$$

comme des paramètres de perturbation.

Nous sommes spécialement intéressés par les composantes du moment magnétique

électronique $m_a = -\left(\frac{\partial E}{\partial B_{0a}}\right)_{B_{a0}=0}$; $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$

Et du tenseur de magnétisation $c_{ab} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial B_{0a} \partial B_{0b}}\right)_{B_{0a}=0, B_{0b}=0}$ $\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{xx} & c_{xy} & c_{xz} \\ c_{yx} & c_{yy} & c_{yz} \\ c_{zx} & c_{zy} & c_{zz} \end{pmatrix}$

Ce tenseur est symétrique, c-a-d $C_{ab} = C_{ba}$. Pendant que le terme magnétisation se réfère à un simple atome ou molécule, la propriété correspondante à une môle d'échantillon est appelée susceptibilité magnétique. En unités atomiques appropriées, on obtient la même valeur.

L'exemple du tenseur asymétrique est donné par celui des constantes d'écran nucléaires :

$$S_{ab}^{(k)} = \frac{\partial^2 E}{\partial m_{ka} \partial B_{0b}} ; \mathbf{S}^{(k)} = \begin{pmatrix} S_{xx}^{(k)} & S_{xy}^{(k)} & S_{xz}^{(k)} \\ S_{yx}^{(k)} & S_{yy}^{(k)} & S_{yz}^{(k)} \\ S_{zx}^{(k)} & S_{zy}^{(k)} & S_{zz}^{(k)} \end{pmatrix}$$

et celui des couplages de spins nucléaires :

$$J_{ab}^{(k,l)} = \frac{\partial^2 E}{\partial m_{ka} \partial m_{lb}} ; \mathbf{J}^{(k,l)} = \begin{pmatrix} J_{xx}^{(k,l)} & J_{xy}^{(k,l)} & J_{xz}^{(k,l)} \\ J_{yx}^{(k,l)} & J_{yy}^{(k,l)} & J_{yz}^{(k,l)} \\ J_{zx}^{(k,l)} & J_{zy}^{(k,l)} & J_{zz}^{(k,l)} \end{pmatrix}$$

Très souvent, on est intéressé par les parties isotropiques de ces tenseurs:

$$S^{(k)} = \frac{1}{3} \{ S_{xx}^k + S_{yy}^k + S_{zz}^k \}$$

II-A.1.3) La base des Orbitales Atomiques Invariantes de Jauge

L'usage de simples orbitales atomiques dans le calculs des propriétés magnétiques moléculaires conduit à des résultats différents, selon le système des coordonnées adopté ; ainsi, des calculs menés dépendront explicitement du choix de l'origine des coordonnées des atomes au sein de la molécule. Une telle contrainte est absolument inacceptable, d'où la nécessité de préserver l'invariance de ces propriétés vis-à-vis d'un tel choix. Le cadre théorique du magnétisme moléculaire tient compte de ce fait, et c'est ainsi que plusieurs solutions ont été introduites, parmi lesquelles la méthode des orbitales atomiques invariantes de jauge et qui est la plus souvent utilisée.

Elles furent introduites dès 1937 par London [11] dans le cadre de la théorie des susceptibilités magnétiques. Un peu plus tard, Pople [12,13] en fit usage pour le calcul des déplacements chimiques de RMN. Les premiers calculs magnétiques de type 'ab initio' ont été mené par Hameka[14] pour la molécule d'Hydrogène, puis par Zeroka et Hameka[15] sur la base des Orbitales de Type Slater(STO). La dénomination 'gauge invariant atomic orbital' [16] est apparue la première fois en 1959 dans un article de Hameka relatif au calcul de susceptibilités magnétiques ; l'acronyme GIAO fut introduit en 1962 par ce même auteur [17]. La même année, Pople[18] suggéra l'appellation 'gauge-dependant atomic orbital'. Notons qu'en français, on utilise le terme OAIJ (Orbitales Atomiques Invariantes de Jauge). Dans le cadre du calcul des grandeurs magnétiques (susceptibilités, constantes d'écran ou couplages nucléaires), ces OAIJ s'expriment par l'expression :

$$c_n = j_n \cdot \exp\left(-\frac{ie}{\hbar c} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{r}\right)$$

Pour chaque orbitale atomique j_n , centrée au point i et sur lequel règne un potentiel \dot{A}_i .

Les résultats obtenus dans un cadre théorique relativiste et non-relativistes seront ainsi indépendants du choix de l'origine des coordonnées moléculaires.

Plusieurs discussions concernant le problème de jauge ont été présentées [19,20], et c'est ainsi que Kutzelnigg [21] proposa une autre approche dénommée 'Individual Gauge for Localized orbitals' (IGLO), qu'il a appliquée au niveau CHF (Coupled Hartree Fock) à des molécules polyatomiques simples et en utilisant des bases de gaussiennes [22].

Cette approche constitue souvent un choix inadéquat. Par exemple, la détermination du tenseur des couplages spin-spin nécessite une origine de jauge logique pour chaque élément matriciel située sur le noyau en question, ce qui constitue un travail pénible.

Bibliographie

1. E. D. Becker, C. L. Fisk, C. L. Khetrapal, The development of NMR, in Encyclopedia of NMR, eds. D. M. Grant, R. K. Harris, Vol. 1, Wiley, Chichester, 1995.
2. N. F. Ramsey, The internal diamagnetic field correction in measurements of the proton magnetic moment, *Phys. Rev.* 1959, 77, 567.
3. N. F. Ramsey, Magnetic shielding in molecules, *Phys. Rev.* 1950, 78, 699–703.
4. N. F. Ramsey, Dependence of magnetic shielding of nuclei upon molecular orientation, *Phys. Rev.* 1951, 83, 540–541.
5. N. F. Ramsey, Chemical effects in nuclear magnetic resonance and in diamagnetic susceptibility, *Phys. Rev.* 1956, 86, 243–246.
6. N. F. Ramsey, E. M. Purcell, Interactions between nuclear spins in molecules, *Phys. Rev.* 1952, 85, 143–144.
7. N. F. Ramsey, Electron coupled interactions between nuclear spins in molecules, *Phys. Rev.* 1953, 91, 303.
8. P. Pyykkö, Perspective on Norman Ramsey's theories of NMR chemical shifts and nuclear spin-spin coupling, *Phys. Rev.* 1950, 77, 567 to *Phys. Rev.* 1953, 91, 303. *Theor. Chem. Acc.* 2000, 103, 214–216.
9. H. F. Hameka, Theoretical studies of Molecular Magnetism, in *Reviews of Modern Quantum Chemistry*, World Scientific, Singapore, 2002, pp. 1237–1246.
10. A. Dalgarno, A. L. Stewart, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* 1956, 238, 269, 276.
11. F. London, Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques, *J. Phys., Radium* 1937, 8, 397–409.
12. J. A. Pople, The theory of chemical shifts in nuclear magnetic resonance. I. Induced current densities, *Proc. R. Soc., London* 1957, 239, 541–549.
13. J. A. Pople, The theory of chemical shifts in nuclear magnetic resonance. II. Interpretation of proton shifts, *Proc. R. Soc., London* 1957, 239, 550–556.
14. H. F. Hameka, On the nuclear magnetic shielding in the hydrogen molecule, *Mol. Phys.* 1958, 1, 203–215.
15. D. Zeroka, H. F. Hameka, Calculation of magnetic shielding constants of diatomic molecules. I. General theory, *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 300–311.
16. H. F. Hameka, Theory of magnetic properties of molecules with particular emphasis on the hydrogen molecule, *Rev. Mod. Phys.* 1962, 34, 87–101

17. H. F. Hameka, Theory of magnetic properties of molecules with particular emphasis on the hydrogen molecule, *Rev. Mod. Phys.* 1962, 34, 87–101.
18. J. A. Pople, The theory of chemical shifts, *Discuss. Faraday Soc.* 1962, 34, 7–14.
19. A. J. Sadlej, A new solution for the gauge origin problem, *Chem. Phys. Lett.* 1975, 36, 129–133.
20. - R. Yaris, On the choice of gauge for approximate quantum mechanical wavefunctions, *Chem. Phys. Lett.* 1976, 38, 460–462.
21. W. Kutzelnigg, Theory of magnetic susceptibilities and NMR chemical shifts in terms of localized quantities, *Isr. J. Chem.* 1980, 19, 193–200.
22. M. Schindler, W. Kutzelnigg, Theory of magnetic susceptibilities and NMR chemical shifts in terms of localized quantities. II. Application to some molecules, *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 1919–1933.

Chapitre III: Calculs de RMN pour des composés contenant Pt

Dans cette partie pratique de notre travail, nous avons utilisé le code ADF(Amsterdam Density Functional) , basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF, à travers une série de codes.

Les fonctionnalités du logiciel ADF permettent de traiter des études physico-chimiques, parmi lesquelles on peut citer:

- L'optimisation géométrique
- Les états de transition
- Les chemins réactionnels
- Les fréquences de vibrations de spectres I.R
- Les effets de solvant
- Les Propriétés moléculaires observables issues des spectroscopiques R.M.N, R.P.E, ...

Le potentiel d'échange et de corrélation appliqué dans le processus SCF est défini par plusieurs fonctionnelles XC disponibles dans le code ADF2006.01, dont les plus fréquentes sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1: Fonctionnelles XC disponibles dans le code ADF

LDA	Xa
GGA	BP, PW91, mPW, BLYP, PBE, RPBE, revPBE, mPBE, OLYP, OPBE
Hybrid	B3LYP, B3LYP*, B1LYP, KMLYP, O3LYP, X3LYP, BHandH, BHandHLYP, B1PW91, MPW1PW, MPW1K, PBE0, OPBE0
Model	SAOP, GRAC, LB94

Les fonctionnelles que nous avons utilisées dans nos calculs se limitent à la série présentée dans le tableau qui suit.

Tableau 2: Fonctionnelles XC utilisées dans nos calculs

GGA-BP	Becke-Perdew
GGA-PW91	Perdew-Wang1991
GGA-mPW	PW91-modifiée par Adamo et Barone
GGA-BLYP	Echange de Becke avec la corrélation LYP

Les divers types de bases d'orbitales atomiques contractées varient de la simple Zêta à la triple Zêta avec deux OA de polarisation et sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3: les bases

SZ	Simple zêta
DZ	Double zêta
DZP	DZ+une fonction de polarisation
TZP	Triple zêta et une fonction de polarisation
TZ2P	TZP+ deux fonctions de polarisation

Ce code présente trois options de cœur gelé, qui consiste à traiter une partie des électrons des couches internes comme un potentiel constant paramétrisé:

- Sans: tous les électrons participent au calcul
- Petit: les électrons des couches internes profondes sont gelés
- Moyen: cas intermédiaire
- Large: seuls les électrons des couches de valence sont considérés

Le choix du type de cœur gelé pour les différents atomes qui constituent une molécule dépend de la taille de ces atomes; il est évident que pour un atome lourd traité avec un cœur gelé large, le temps de calcul sera beaucoup plus court que dans le cas d'un traitement sans cœur gelé.

Signalons enfin qu'il existe deux type de calculs:

- Non-relativistes simples, s'appliquant à des noyaux légers
- Relativistes, nécessaires à une bonne description des systèmes moléculaires renfermant des noyaux lourds (6^o ligne du tableau périodique) et qui tiennent compte de deux formalismes différents: le formalisme dit ZORA (Zero Order Relativistic Approximation) et celui un peu plus compliqué de Pauli.

Il nous a semblé nécessaire de procéder, dans une première étape à une optimisation géométrique de nos composés avant d'aborder nos calculs de RMN proprement dits. Cette démarche nous permet de rester dans le cadre restreint du logiciel utilisé.

Nous avons considéré les diverses variantes disponibles en ADF, à travers le choix des fonctionnelles d'échange-corrélation, des bases d'OA, du type de cœur et de l'option relativiste.

La modélisation des géométries initiales a été menée à l'aide du logiciel CACAO ; la base des données ainsi obtenue est ensuite injectée dans le code ADF2006.01 , qui va nous permettre d'atteindre l'optimisation de ces géométries en liaison avec la courbe des variations des énergies électroniques.

III.1) Optimisation des géométries

Il nous a semblé utile de tester les diverses variantes énumérées plus haut disponibles dans le code ADF200.01. Pour ce faire, nous avons opté pour la molécule **cis-Pt(MeNH₂)₂I₂** comme test. Nous avons dans ces conditions utilisé une base moyenne (triple zêta, avec une orbitale polarisée) en nous basant sur les quatre fonctionnelles (BP, BLYP, PW91 et mPW). Les valeurs obtenues sont ainsi comparées aux données expérimentales.

Nous avons donc optimisé la géométrie de composé **cis-Pt(MeNH₂)₂I₂** (figure 1).

Dans le tableau 1a, les grandeurs géométriques calculées au moyen des quatre fonctionnelles BP, BLYP, PW91 et mPW sont comparées aux données expérimentales (RX)[2-3].

III.1.1): Composé cis-Pt(MeNH₂)₂I₂

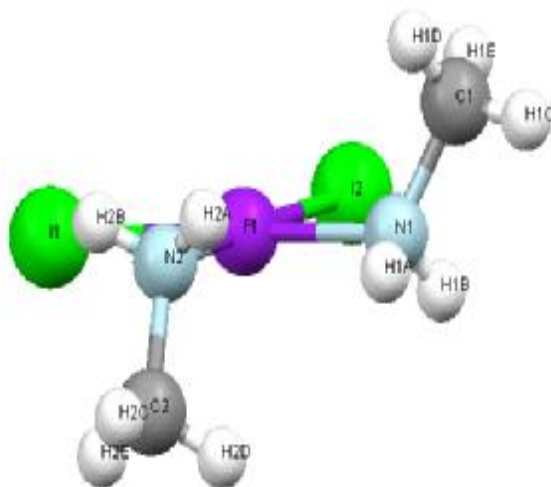


Figure 1 : cis-Pt (MeNH₂) I₂

Tableau 1a: Optimisation géométrique

		BP	BLYP	PW91	mPW	Exp.
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
Angle (°)	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

Commentaires: base TZP avec cœur gelé Pt (4d), I (4p), N (1s)

Les liaisons Pt-N1,Pt-I1,Pt-N2,Pt-I2 calculées dans le cas de ce composé sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales avec une erreur moyenne de 1.5% pour les liaisons Pt-N et de 2.7% pour les liaisons Pt-I .

Les angles de liaison calculés N2-Pt-N1, N2-Pt-I2, N1-Pt-I2, sont également en très bon accord avec les données expérimentales, bien que présentant une légère différence variant de 1° à 4°.

On constate globalement que les différents résultats sont comparables et reflètent de façon correcte l'expérience; on note cependant une plus grande qualité des calculs pour la fonctionnelle BP. De ce fait, celle-ci constitue à nos yeux la meilleure alternative dans le cadre de l'optimisation de la géométrie; aussi allons-nous nous limiter à l'utilisation de celle-ci pour déterminer les géométries optimales de la série de composés analogues.

III.1.2): Compose Trans-Pt (isoPrNH₂)₂I₂

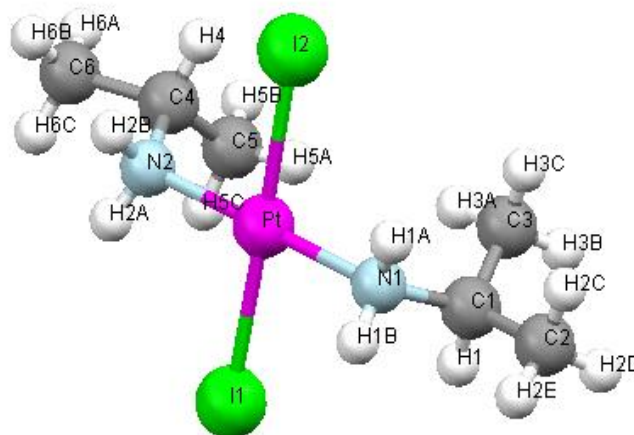


Figure 2 :Trans-Pt(isoPrNH₂)₂I₂

Le composé **Trans-Pt(isoPrNH₂)₂I₂**, illustré par la figure 2 est optimisé, en utilisant la fonctionnelle BP et la base TZP et dans l'approche relativiste scalaire du formalisme de Pauli. Les résultats sont résumés dans le tableau 2a.

Tableau 2a: Optimisation géométrique

		Calc.	Exp. ⁽¹⁾
Liaison (Å)	Pt-N1	2.050	2.054
	Pt-I1	2.717	2.605
	Pt-N2	2.049	2.069
	Pt-I2	2.717	2.606
	N1-C1	1.508	1.460
	N2-C2	1.508	1.499

	N2-Pt -N1	178.8	178.8
	N2- Pt- I2	89.8	90.0
	N1- Pt- I2	91.0	90.2
	N2-Pt- I1	90.6	89.4
Angle(°)	N1 -Pt -I1	89.3	90.4
	I2-Pt- I1	174.6	178.7
	C1- N1- Pt	119.5	120.7
	C2 -N2- Pt	119.5	117.9

Commentaire : base TZP avec cœur gelé, Pt (4d), I (4p), N (1s) ,(1) Ref :[1]

Ils montrent de façon significative que, comparativement aux valeurs expérimentales les longueurs des liaisons sont assez bonnes (l'erreur relative est au maximum égale à 4-5%), alors qu'elles sont d'une très grande qualité en ce qui concerne les angles, avec une erreur relative de l'ordre de 1%.

III.1.3): Composé Trans-Pt(butNH₂)₂I₂

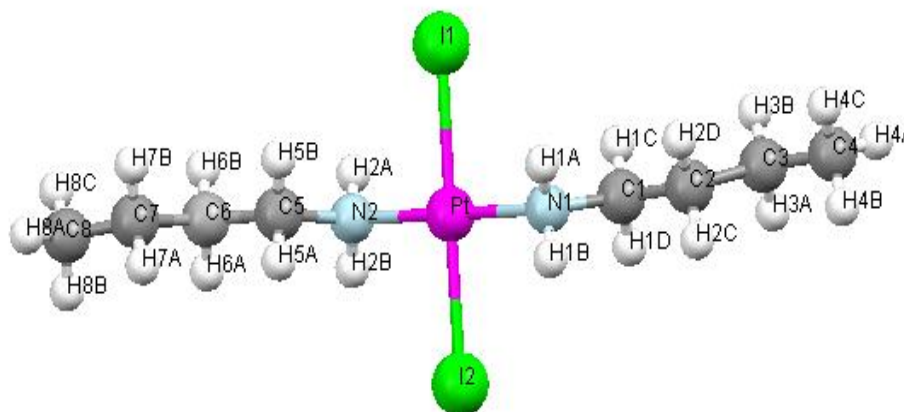


Figure 3:Trans-Pt(but NH₂)₂I₂

La figure 3 représente le composé **trans** –Pt(but NH₂)₂I₂ optimisé et le tableau suivant montre les valeurs calculées et expérimentales .

Tableau 3a: Optimisation géométrique

		Calc.	Exp. ⁽¹⁾
Liaison (Å)	Pt-N1	2.042	2.051
	Pt-I1	2.706	2.597
	Pt-N2	2.042	2.058
	Pt-I2	2.705	2.597
	N1-C1	1.497	1.493
	N2-C2	1.497	1.486
Angle(°)	N2-Pt -N1	179.9	178.9
	N2- Pt- I2	90.0	90.3
	N1- Pt- I2	90.0	90.1
	N2-Pt- I1	89.9	89.9
	N1 -Pt -I1	90.1	89.8
	I2-Pt- I1	179.8	179.3
	C1- N1- Pt	117.3	114.4
	C2 -N2- Pt	117.3	114.4

Commentaire : base TZP avec cœur gèle, Pt (4d), I (4p), N (1s), (1) Ref [1]

On constate que les longueurs des liaisons calculées de type Pt-N sont légèrement sous-estimées par rapport à l'expérience, contrairement aux autres types des liaisons qui présentent des valeurs un peu plus grandes. Néanmoins, les prévisions concernant l'optimisation angulaire sont excellentes.

III.1.4): Composé Trans-Pt(Me₂NH)₂I₂

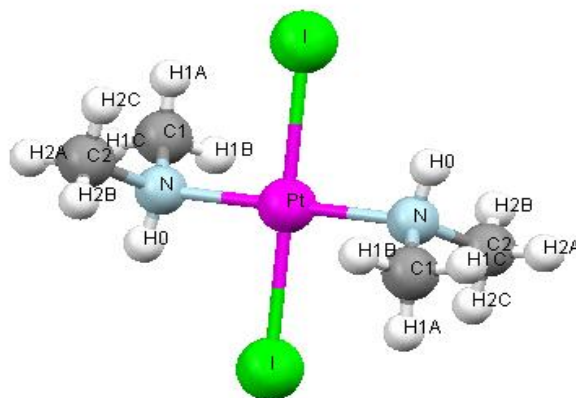


Figure 4: Trans-Pt(Me₂NH)₂I₂

L'optimisation géométrique de ce composé utilisant la fonctionnelle BP et la base TZP donne des valeurs observées dans le tableau 4a:

Tableau 4a: Optimisation géométrique

		Calc.	Exp. ⁽¹⁾
Liaison (Å)	Pt-N1	2.067	2.070
	Pt-I1	2.721	2.610
	Pt-N2	2.067	2.070
	Pt-I2	2.721	2.610
	N1-C1	1.488	1.469
	N2-C2	1.488	1.489
Angle(°)	N2-Pt -N1	180.0	180.0
	N2- Pt- I2	85.9	87.15
	N1- Pt- I2	94.1	92.85
	N2-Pt- I1	94.1	92.85
	N1 -Pt -I1	85.9	87.15
	I2-Pt- I1	180.0	180.0
	C1- N1- Pt	113.7	114.1
	C2 -N2- Pt	113.7	115.0

Commentaire : base TZP avec cœur gelé, Pt (4d), I (4p), N (1s), (1) Ref : [1]

Le calcul des grandeurs géométriques montre que certaines longueurs de liaison sont sous-estimées et d'autre surestimées par rapport aux valeurs expérimentales; mêmes observations pour les angles.

III.1.5): Composé **Cis-Pt(Et₂NH)₂I₂**

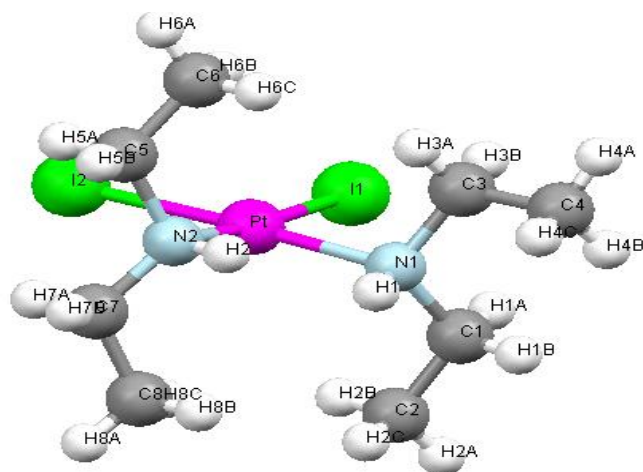


Figure 5: Cis-Pt(Et₂NH)₂I₂

La figure 5 représente le composé **cis -Pt(Et₂ NH)₂I₂** optimisé et le tableau suivant montre les valeurs calculées et expérimentales .

Tableau 5a: Optimisation géométrique

		Calc.	Exp. ⁽¹⁾
Liaison (Å)	Pt-N1	2.113	2.112
	Pt-I1	2.687	2.601
	Pt-N2	2.123	2.113
	Pt-I2	2.687	2.597
	N1-C1	1.509	1.503
	N1-C3	1.510	1.488
	N2-C5	1.505	1.523
	N2-C7	1.505	1.455

Angle(°)	N2-Pt -N1	90.4	90.9
	N2- Pt- I1	175.6	174.22
	N1- Pt- I2	90.0	88.9
	N1-Pt- I1	90.0	91.07
	N1 -Pt -I2	179.6	177.55
	I2-Pt- I1	88.8	90.91
	C1- N1- Pt	110.5	110.5
	C3 -N1- Pt	116.4	116.8
	C5-N2-Pt	113.9	112.4
	C7-N2-Pt	115.1	117.8

Commentaire : base TZP avec cœur gelé, Pt (4d), I (4p), N (1s) ;(1) :Ref :[1]

Les valeurs expérimentales du même type de liaisons (à savoir les liaisons Pt-N, Pt-I et N-C) ne sont pas rigoureusement identiques, alors que nos calculs donnent le contraire ; ceci est attribuable au fait que nous avons tenu compte de la plus haute symétrie moléculaire afin d'atteindre plus rapidement la convergence.

Néanmoins, ces longueurs de liaisons calculées sont en bon accord avec les longueurs expérimentales mais avec une légère surestimation ; les angles des liaisons, quant à eux affichent globalement des résultats très proches des valeurs expérimentales.

III.1.6) : Composé : Trans-Pt (4-isoPrNH₂)₂I₂

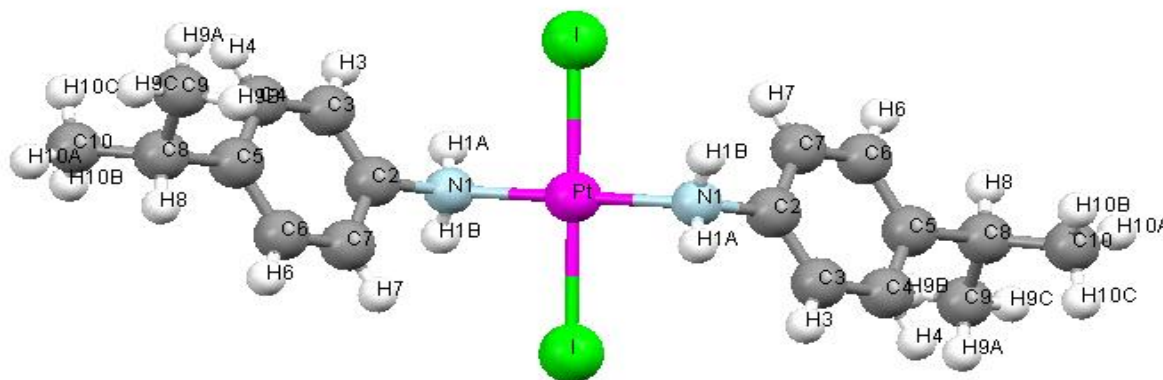


Figure 6: Trans-Pt (4-isoPrNH₂)₂I₂

L'optimisation géométrique de ce composé utilisant la fonctionnelle BP et la base TZP donne des valeurs observées dans le tableau 4a.

Tableau 5a : Optimisation géométrique

		Calc.	Exp. ⁽³⁾
Liaison (Å)	Pt-N1	2.047	2.029
	Pt-I	2.710	2.591
	N1-C1	1.474	1.498
Angle(°)	N1-Pt -N1	180.	180.
	N1- Pt- I	90.5	90.3
	N1- Pt- I	89.5	90.3
	I-Pt- I	180.	180.
	C1- N1- Pt	122.8	116.3

Commentaire : base TZP avec cœur gelé, Pt (4d), I (4p), N (1s), (1) Ref : [3]

Le calcul des grandeurs géométriques montre que les longueurs de liaison impliquant Pt sont légèrement surestimées par rapport aux valeurs expérimentales. Les valeurs observées pour les angles des liaisons sont quasi-identiques, sauf pour l'angle C1- N1- Pt qui s'écarte de 6,5° de l'expérience et s'éloignant de façon plus prononcée de la linéarité.

III.1.7) Composé : Trans-Pt (4-EtPhNH₂)₂I₂

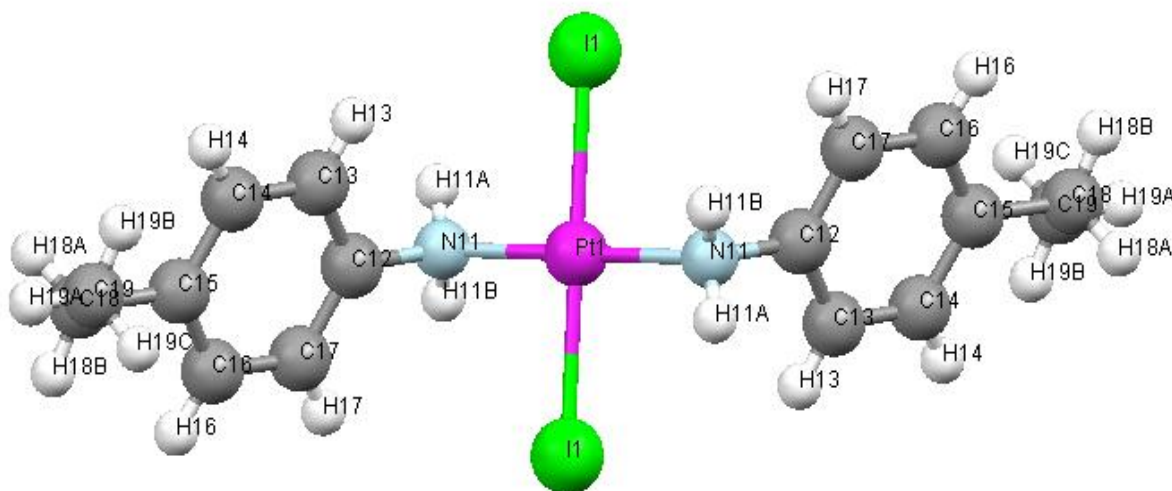


Figure 7: Trans-Pt (4-EtNH₂)₂I₂

La figure 7 représente le composé **Trans-Pt (4-EtPhNH₂)₂I₂** optimisé et le tableau suivant rassemble les valeurs calculées et expérimentales.

Tableau 7a : Optimisation géométrique

		Calc.	Exp. ⁽¹⁾
Liaison (Å)	Pt-N1	2.052	2.061
	Pt-I	2.720	2.597
	N1-C1	1.473	1.487
Angle(°)	N1-Pt -N1	180.	180.
	N1- Pt- I	91.9	90.85
	N1- Pt- I	88.9	89.15
	I-Pt- I	180.	180.
	C1- N1- Pt	122.8	116.68

Commentaire : base TZP avec cœur gelé, Pt (4d), I (4p), N (1s), (1) Ref :[3]

Il apparaît de façon significative que les calculs obtenus aussi bien pour les longueurs que pour les angles des liaisons, sont en accord parfait avec les données expérimentales.

III.2) Calcul des paramètres de RMN

les calculs des déplacements chimiques du noyau de platine dans tous les composés étudiés ont été réalisés au moyen des 4 fonctionnelles BP, BLYP, PW91 et mPW , en utilisant les bases DZ, DZP , TZP dotées d'un cœur moyen et large, et en appliquant l'approche relativiste scalaire du formalisme de Pauli .

A cause de sa haute symétrie octaédrique, le composé K₂[PtCl₆] est choisi comme composé de référence dans nos calculs des déplacements chimiques.

Pour le calcul des constantes de couplage spin-spin ²J_{Pt-H} on a utilisé les 4 fonctionnelles et la base TZ2P avec l'approche relativiste spin-orbital du formalisme ZORA.

III.2.1) Composé de référence : K₂[PtCl₆]

Tableau 1a: Constantes d'écran du composé de référence.

	σ _{dia}	σ _{para}	σ _{tot}
BP	10566.857	-10196.760	370.097
PW91	10566.732	-9905.458	661.274
BLYP	10565.376	-10955.473	-390.097
mPW	10566.677	-9982.069	584.609

Commentaire: base TZP

On rappelle que les valeurs totales des constantes d'écran sont calculées au moyen de la formule :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}}$$

dans laquelle σ_{dia} et σ_{para} représentent respectivement les contributions dia- et para-magnétique.

Les déplacements chimiques des divers composés sont calculés au moyen de l'expression :

$$\delta_{\text{cal}}^{\text{xc}} = \sigma_{\text{ref}}^{\text{xc}} - \sigma_{\text{cal}}^{\text{xc}}$$

Ces grandeurs s'expriment en p.p.m (partie par million). Par souci de rigueur, on a respecté le cadre des fonctionnelles d'échange et de corrélation (XC).

III.2.2) Composé 1: Cis- Pt(MeNH₂)₂I₂

Tableau 1b : Déplacements chimiques de RMN de Pt en (ppm).

	DZ ⁽¹⁾		DZP ⁽²⁾		TZP ⁽³⁾		EXP ⁽⁴⁾
	M ^(a)	L ^(b)	M	L	M	L	
GGA-PB	-3114	-3109	-2592	-2592	-2599	-2599	-3342
GGA-PW91	-2290	-2290	-2193	-2194	-2290	-2290	
GGA-BLYP	-3775	-3775	-3244	-3244	-3253	-3253	
GGA-mPW	-2894	-2893	-2364	-2364	-2371	-2371	

Commentaires: (1):double zêta, réf [1], (2) : double zêta polarisé réf [1], (3) Triple zêta polarisé réf [1],(4) expérimental réf [2],(a) cœur moyen, (b) cœur large.

Le tableau 1b montre que les calculs réalisés avec la fonctionnelle BLYP et la base TZP donnent des résultats appréciables avec une erreur de l'ordre de 2.6%, la fonctionnelle BP et la base DZ des résultats moins bons avec une erreur de 6% : par contre, les fonctionnelles mPW et PW91 fournissent de mauvais résultats avec des erreurs de 29% et 31% respectivement. On peut également noter que l'option portant sur le cœur (moyen ou large) apparaît comme désuète, puisque donnant les mêmes valeurs.

Tableau 1c: constantes de couplage spin-spin ${}^2J_{\text{Pt-Ha}}$ et ${}^2J_{\text{Pt-Hb}}$ (Hz).

		Diam ⁽¹⁾	Para ⁽²⁾	Ferm ⁽³⁾	Tot ⁽⁴⁾	Exp ⁽⁵⁾
GGA-BP	${}^2J_{\text{Pt-Hb}}$	0.298	2.445	-49.762	-47.019	69
	${}^2J_{\text{Pt-Ha}}$	0.100	3.488	-16.767	-13.179	
GGA-BLYP	${}^2J_{\text{Pt-Hb}}$	0.298	2.576	-78.095	-75.221	
	${}^2J_{\text{Pt-Ha}}$	0.100	3.517	-41.135	-37.518	
GGA-PW91	${}^2J_{\text{Pt-Hb}}$	0.298	2.413	-50.296	-47.585	
	${}^2J_{\text{Pt-Ha}}$	0.100	3.397	-17.414	-13.917	
GGA-mPW	${}^2J_{\text{Pt-Hb}}$	0.298	2.433	-50.321	-47.590	
	${}^2J_{\text{Pt-Ha}}$	0.100	3.459	-17.521	-13.962	

Commentaires: base TZ2P (Triple Zeta avec deux fonctions polarisées)

(1) Contribution diamagnétique, (2) contribution paramagnétique, (3) Terme de contact de fermi, (4) la somme de toutes les contributions, (5) ref [1]

Les valeurs expérimentales des constante de couplage ${}^2J_{\text{Pt-H}} = 69$ Hz stipulent que les 4 H sont équivalents chimiquement et magnétiquement; cependant nos calculs montrent l'existence de deux types de protons H différents magnétiquement avec 2 valeurs ${}^2J_{\text{Pt-H}}$.

On observe que les valeurs des contributions diamagnétiques et paramagnétiques sont presque équivalentes dans toutes les fonctionnelles et que leurs contributions sont négligeables devant les valeurs du terme de contact de Fermi.

Pour ce dernier terme, les fonctionnelles BP, BW91 et mPW fournissent les mêmes valeurs d'environ -50 Hz pour le H_a et -17 pour le H_b assez grossières; cependant, on obtient pour la fonctionnelle BLYP une valeur plus proche de la valeur expérimentale, l'erreur étant estimée à 8.7% montrant que le calcul est assez fiable.

III.2.3) Composé 2: Trans-Pt(isoPrNH₂)₂I₂

Tableau 2b: Déplacements chimiques de RMN de Pt en (ppm).

	DZ ⁽¹⁾		DZP ⁽²⁾		TZP ⁽³⁾		EXP ⁽⁴⁾
	M	L	M	L	M	L	
GGA-PB	-3381	-3376	-2947	-2947	-2983	-2983	-3345
GGA-PW91	-3080	-3080	-2640	-2640	-2678	-2678	
GGA-BLYP	-4061	-4061	-3618	-3618	-3661	-3661	
GGA-mPW	-3746	-3746	-2720	-2720	-2756	-2756	

Commentaires: (1): double zêta, réf [1], (2): double zêta polarisé réf [1], (3) Triple zêta polarisé réf [1], (4) expérimental réf [2]

Le déplacement chimique obtenu dans ce tableau montre que, comme pour le premier composé les calculs utilisant les cœurs moyen et large fournissent pratiquement les mêmes valeurs pour toutes les bases et les fonctionnelles.

De ce fait, dans la suite des calculs des constantes d'écran magnétiques nucléaires nous n'utiliserons que l'option du cœur large.

Tableau 2c: Constantes de couplage spin-spin $^2J_{\text{Pt-H}}$ (Hz).

		Diam ⁽¹⁾	Para ⁽²⁾	Ferm ⁽³⁾	Tot ⁽⁴⁾	Exp ⁽⁵⁾
GGA-BP	$^2J_{\text{Pt-H}}$	0.275	5.241	-38.578	-33.062	60
GGA-BLYP	$^2J_{\text{Pt-H}}$	0.297	5.099	-63.521	-58.126	
GGA-PW91	$^2J_{\text{Pt-H}}$	0.275	5.226	-39.105	-33.603	
GGA-mPW	$^2J_{\text{Pt-H}}$	0.275	5.259	-39.213	-33.679	

Commentaires: base TZ2P (Triple Zeta avec deux fonctions polarisées)

(1) Contribution diamagnétique, (2) contribution paramagnétique, (3) fermi contacte, (4) la somme, (5) ref [1]

Les 4H du composé Trans Pt-(isoPrNH₂)₂I₂ sont équivalents chimiquement et magnétiquement; les résultats obtenus montrent que les valeurs de la contribution diamagnétique sont équivalentes et presque négligeables ainsi que pour la contribution paramagnétique.

La constante de couplage $^2J_{\text{Pt-H}}$ calculée avec la fonctionnelle BLYP qui correspond à la valeur de -58Hz est la plus proche de la valeur expérimentale.

III.2.4) Composé 3 : Trans-Pt (butNH₂)I₂

Tableau 3b: Déplacement chimiques de RMN de Pt en (ppm).

	DZ ⁽¹⁾	DZP ⁽²⁾	TZP ⁽³⁾	Exp. ⁽⁴⁾
GGA-PB	-3485	-3109	-3140	-3363
GGA-PW91	-3194	-2804	-2835	
GGA-BLYP	-4169	-3779	-3813	
GGA-mPW	-3272	-2882	-2913	

Commentaires: (1): double zêta, réf [1], (2): double zêta polarisé réf [1], (3) Triple zêta polarisé réf [1], (4) expérimental réf [2]

Pour ce composé, on notera que les meilleures résultats sont obtenus avec les fonctionnelles mPW et BP utilisant la base DZ, avec respectivement des erreurs évalués à 2.7% et 3.7%.

Notons également que les bases polarisées sous-estiment les résultats par rapport à la base non-polarisée.

Tableau 3c: Constantes de couplage spin-spin $^2J_{Pt-H}$ en (Hz).

		Diam ⁽¹⁾	Para ⁽²⁾	Ferm ⁽³⁾	Tot ⁽⁴⁾	Exp ⁽⁵⁾
GGA-BP	$^2J_{Pt-H}$	0.258	5.165	-37.986	-32.563	58
GGA-BLYP	$^2J_{Pt-H}$	0.258	5.258	-62.538	-57.022	
GGA-PW91	$^2J_{Pt-H}$	0.254	5.217	-37.764	-32.293	
GGA-mPW	$^2J_{Pt-H}$	0.250	5.151	-38.442	-33.033	

Commentaires: base TZ2P (Triple Zeta avec deux fonctions polarisées)

Contribution diamagnétique, (2) contribution paramagnétique

(3) Terme de contact fermi, (4) la somme, (5) ref [1]

Le terme de contact de fermi qui traduit en fait l'aspect relativiste lié à l'atome de Pt constitue la contribution la plus importante dans les couplages des interactions spin-spin nucléaires qui le mettent en cause, ce qui se traduit dans nos résultats.

On note également que pour le composé trans Pt(but NH₂)₂I₂ la fonctionnelle BLYP reste la meilleure avec une erreur d'environ 1% ; de ce fait il montre que le calcul est fiable.

III.2.5): Composé 4: Trans-Pt(Me₂NH)₂I₂

Tableau 4b: Déplacements chimiques de RMN de Pt (ppm).

	DZ ⁽¹⁾	DZP ⁽²⁾	TZP ⁽³⁾	Exp. ⁽⁴⁾
GGA-PB	-3138	-2675	-2732	-3057
GGA-PW91	-2844	-2366	-2421	
GGA-BLYP	-3846	-3362	-3421	
GGA-mPW	-2923	-2446	-2501	

Commentaires: (1): double zêta, réf [1], (2): double zêta polarisé réf [1], (3) Triple zêta polarisé réf [1], (4) expérimental réf [2]

On remarque que la BP et la mPW utilisant la base DZ donnent les meilleurs résultats avec des erreurs respectives de 2.6% et 4%. De même que précédemment, les bases polarisées fournissent des résultats moins faibles en valeurs absolues.

Tableau 4c : Constantes de couplage spin-spin $^2J_{Pt-H}$. en (Hz).

		Diam	Para	Ferm	Tot	Exp
GGA-BP	$^2J_{Pt-H}$	0.385	4.673	-50.805	-45.747	62
GGA-BLYP	$^2J_{Pt-H}$	0.385	4.932	-78.201	-72.883	
GGA-PW91	$^2J_{Pt-H}$	0.385	4.683	-51.267	-46.199	
GGA-mPW	$^2J_{Pt-H}$	0.385	4.695	-51.524	-46.444	

Commentaires: base TZ2P (Triple Zeta avec deux fonctions polarisés)

(1) Contribution diamagnétique, (2) contribution paramagnétique, (3) contact de fermi, (4) la somme, (5) ref [1]

La meilleure valeur calculée de la constante de couplage pour ce composé est obtenue avec la fonctionnelle BLYP pour une erreur de 17%, ce qui est généralement acceptable dans le domaine du magnétisme moléculaire.

III.2.6): Composé 5 : Cis-Pt(Et₂NH)₂I₂

Tableau 5b : Déplacements chimiques de RMN de Pt (ppm).

	DZ ⁽¹⁾	DZP ⁽²⁾	TZP ⁽³⁾	Exp. ⁽⁴⁾
GGA-PB	-3271	-2796	-2856	-3302
GGA-PW91	-2974	-2491	-2548	
GGA-BLYP	-3985	-3498	-3561	
GGA-mPW	-3051	-2568	-2623	

Commentaires: (1): double zêta, réf [1], (2): double zêta polarisé réf [1], (3) Triple zêta polarisé réf [1], (4) expérimental réf [2]

On remarque que ce sont toujours les fonctionnelles BP et mPW qui donnent les meilleurs résultats avec la base non-polarisée, avec des écarts respectifs de 31 et 251 ppm.

Tableau 5c : Constantes de couplage spin-spin $^2J_{Pt-H}$ (Hz).

		Diam ⁽¹⁾	Para ⁽²⁾	Ferm ⁽³⁾	Tot ⁽⁴⁾	Exp ⁽⁵⁾
GGA-BP	$^2J_{Pt-H1}$	0.307	4.351	-28.96	-24.302	68
	$^2J_{Pt-H2}$	0.316	4.724	-34.426	-29.385	
GGA-BLYP	$^2J_{Pt-H1}$	0.307	4.522	-55.067	-50.238	
	$^2J_{Pt-H2}$	0.316	4.916	-61.191	-55.959	
GGA-PW91	$^2J_{Pt-H1}$	0.307	4.365	-29.510	-24.838	
	$^2J_{Pt-H2}$	0.316	4.744	-35.015	-29.955	
GGA-mPW	$^2J_{Pt-H1}$	0.307	4.355	-29.725	-25.063	
	$^2J_{Pt-H2}$	0.316	4.728	-35.163	-30.119	

Commentaires: base TZ2P (Triple Zeta avec deux fonctions polarisés)

(1) Contribution diamagnétique, (2) contribution paramagnétique, (3) fermi contacte, (4) la somme, (5) ref [2]

L'optimisation géométrique ayant fourni une basse symétrie pour le composé **Cis-Pt(Et₂NH)₂I₂**, il apparaît un environnement différent autour du Pt relativement aux deux types de protons, ce qui théoriquement laisse présager deux valeurs distinctes pour les constante de couplage, alors que l'expérience montre que les deux H sont magnétiquement équivalents. Néanmoins, l'écart entre les couplages $^2J_{Pt-H1}$ et $^2J_{Pt-H2}$ est faible.

Parmi les fonctionnelles, seule la BLYP présente un résultat honorable, avec un écart absolu moyen de 15 Hz.

III.2.7) Composé 6 : Trans-Pt (4-isoPrPhNH₂)₂I₂

Tableau 6b: Déplacements chimiques de RMN de Pt en (ppm).

	DZ ⁽¹⁾	DZP ⁽²⁾	TZP ⁽³⁾	Exp. ⁽⁴⁾
GGA-PB	-3229	-3063	-3168	-3242
GGA-PW91	-2931	-2745	-2847	
GGA-BLYP	-3916	-3731	-3837	
GGA-mPW	-3013	-2830	-2931	

Commentaires: (1): double zêta, réf [1], (2): double zêta polarisé réf [1], (3) Triple zêta polarisé réf [1], (4) expérimental réf [3]

Le calcul théorique du déplacement chimique de composé **Trans-Pt (4-isoPrNH₂)₂I₂** montre que la valeur la plus proche du résultat expérimental est celle calculée avec la fonctionnelle BP utilisant la base DZ, avec un écart absolu de 13 ppm.

Tableau 6c : Constantes de couplage spin-spin $^2J_{Pt-H}$ (Hz).

		Diam. ⁽¹⁾	Para. ⁽²⁾	Ferm. ⁽³⁾	Tot.	Exp. ⁽⁴⁾
GGA-BP	$^2J_{Pt-H1b}$	0.319	5.61	-37.913	-31.984	64
	$^2J_{Pt-H1a}$	0.324	4.749	-44.273	-39.273	
GGA-BLYP	$^2J_{Pt-H1b}$	0.318	5.623	-57.952	-52.011	
	$^2J_{Pt-H1a}$	0.324	4.871	-65.605	-60.410	
GGA-PW91	$^2J_{Pt-H1b}$	0.318	5.574	-38.167	-32.275	
	$^2J_{Pt-H1a}$	0.324	4.744	-44.558	-39.52	
GGA-mPW	$^2J_{Pt-H1b}$	0.318	5.609	-38.346	-32.419	
	$^2J_{Pt-H1a}$	0.324	4.764	-44.756	-39.669	

Commentaires: base TZ2P (Triple Zeta avec deux fonctions polarisées)

(1)Contribution diamagnétique, (2) contribution paramagnétique, (3) fermi contacte, (4) ref [3]

Le calcul théorique des constantes de couplage pour ce composé donne, dans l'option BLYP une erreur de 6%, ce qui constitue dans le domaine du magnétisme moléculaire un bon résultat.

On notera également la grande contribution du terme relativiste de Fermi, ce qui encore une fois traduit l'importance de la prise en compte de tels effets sur la détermination des propriétés magnétiques moléculaires dans le cadre d'éléments lourds.

III.2.8) Composé 7 : Trans-Pt (4-EtPhNH₂)₂I₂

Tableau 7b : Déplacements chimiques de RMN de Pt en (ppm)

	DZ ⁽¹⁾	DZP ⁽²⁾	TZP ⁽³⁾	Exp. ⁽⁴⁾
GGA-PB	-3190	-3015	-3121	-3242
GGA-PW91	-3084	-2888	-2799	
GGA-BLYP	-3881	-3689	-3796	
GGA-mPW	-2973	-2781	-2881	

. *Commentaires*: (1): double zêta, réf [1], (2): double zêta polarisé réf [1], (3) Triple zêta polarisé réf [1], (4) expérimental réf [3]

Le tableau 7b montre que les calculs réalisés avec la fonctionnelle BP et la base DZ donnent de très bons résultats avec une erreur de 1,6%.

Tableau 7c : Constantes de couplage spin-spin $^2J_{Pt-H}$ (Hz).

		Diam ⁽¹⁾	Para ⁽²⁾	Ferm ⁽³⁾	Tot ⁽⁴⁾	Exp ⁽⁵⁾
GGA-BP	$^2J_{Pt-H1a}$	0.320	4.494	-51.481	-46.667	70
	$^2J_{Pt-H1b}$	0.293	4.769	-45.072	-40.029	
GGA-BLYP	$^2J_{Pt-H1a}$	0.320	4.604	-77.753	-72.828	
	$^2J_{Pt-H1b}$	0.293	4.804	-70.111	-65.013	
GGA-PW91	$^2J_{Pt-H1a}$	0.320	4.493	-51.867	-47.054	
	$^2J_{Pt-H1b}$	0.293	4.756	-45.520	-40.471	
GGA-mPW	$^2J_{Pt-H1a}$	0.320	4.494	-52.044	-47.205	
	$^2J_{Pt-H1b}$	0.393	4.769	-45.669	40.589	

Commentaires: base TZ2P (Triple Zeta avec deux fonctions polarisées)

(1)Contribution diamagnétique, (2) contribution paramagnétique, (3) contact de fermi,

(4) ref [3]

On note également que pour le composé **Trans-Pt (4-EtPhNH₂)₂I₂**, on obtient deux types de valeurs du couplage Pt-H qui sont néanmoins proches, traduisant ainsi une légère différence du nuage électronique autour de Pt. la fonctionnelle BLYP reste la meilleure option de calcul avec une erreur d'environ 1% ; ce qui dénote un excellent résultat.

III.3) Une méthode de calcul de type empirique pour la détermination des grandeurs magnétiques moléculaires.

Il nous a semblé judicieux d'utiliser les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse (portant sur une série de sept composés du Platine) afin de procéder à des calculs théoriques des grandeurs magnétiques d'autres composés présentant la particularité d'être leurs homologues chimiques.

Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel **Origin 06** pour dessiner les courbes de corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales. Les figures 1 et 2 représentent respectivement les courbes corrélées relatives aux déplacements chimiques et les constantes des couplages calculés dans le cadre de notre mémoire. Nous avons pu ainsi établir mathématiquement l'équation exprimant le lien entre les valeurs théoriques et les valeurs calculées.

Figure1 : courbe de corrélation moyenne des déplacements chimiques.

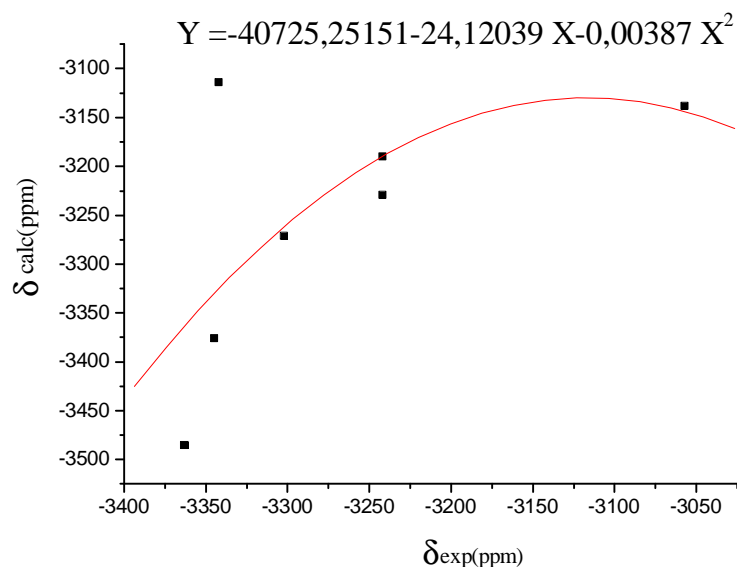
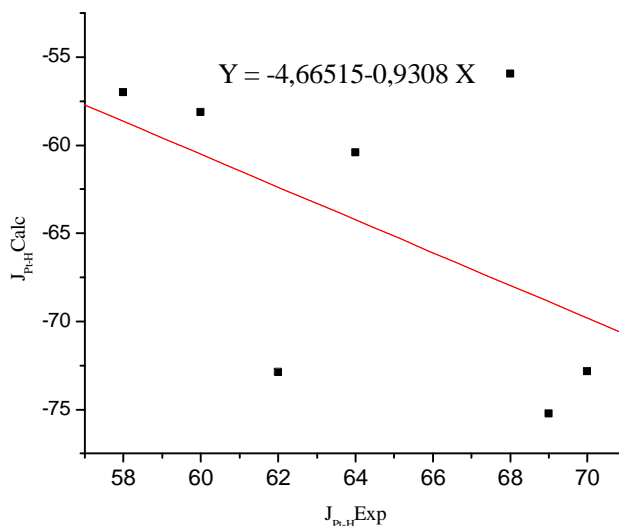


Figure2 : courbe de corrélation moyenne des constantes de couplage.



L'approche empirique consiste à utiliser ces graphiques, en utilisant les valeurs expérimentales disponibles pour une série de composés analogues à ceux traités dans cette thèse, afin de prévoir dans le cadre de ce travail les résultats théoriques. L'intérêt d'un tel procédé est évident, puisqu'il nous évite des désagréments liés aux temps de calcul, relativement longs dans le cadre du magnétisme moléculaire.

Les résultats d'un tel procédé sont présentés dans les tableaux 1 et 2, respectivement pour les déplacements chimiques et les constantes de couplage RMN de composés de Pt.

Il est clair que la comparaison entre les valeurs empiriques et expérimentales est excellente, et que tenant compte des erreurs de mesure inhérentes à toute expérience, nous reproduisons ainsi les données observables avec une très grande précision.

Tableau 1 : Calcul des déplacements chimiques corrélés.

	Exp.	Calc.
Trans- Pt(MeNH ₂) ₂ I ₂	-3360	-3371
Cis-Pt(EtNH ₂) ₂ I ₂	-3354	-3360
Cis-Pt(BuNH ₂) ₂ I ₂	-3349	-3351
Cis-Pt(isoPrNH ₂) ₂ I ₂	-3352	-3356
Trans-Pt(tBuNH ₂) ₂ I ₂	-3369	-3388
Trans-Pt(Et ₂ NH) ₂ I ₂	-3328	-3315
Trans-Pt(PhMeNH ₂) ₂ I ₂	-3375	-3400
Trans-Pt(PhEtNH ₂) ₂ I ₂	-3373	-3396
Trans-Pt(4-BuPhNH ₂) ₂ I ₂	-3240	-3200
Cis-Pt(PhBuNH ₂) ₂ I ₂	-3355	-3362

Tableau 2 : Calcul des constantes des couplages corrélées.

	Exp	Calc
Trans- Pt(MeNH ₂) ₂ I ₂	61	61.44
Cis-Pt(EtNH ₂) ₂ I ₂	68	67.95
Cis-Pt(BuNH ₂) ₂ I ₂	65	65.16
Cis-Pt(isoPrNH ₂) ₂ I ₂	66	66.1
Trans-Pt(tBuNH ₂) ₂ I ₂	58	58.65
Trans-Pt(Et ₂ NH) ₂ I ₂	60	60.51
Trans-Pt(PhMeNH ₂) ₂ I ₂	53	54
Trans-Pt(PhEtNH ₂) ₂ I ₂	60	60.51
Trans-Pt(4-BuPhNH ₂) ₂ I ₂	69	68.89
Cis-Pt(PhBuNH ₂) ₂ I ₂	73	72.61

III.4) Aspect qualitatif

Nous avons reproduit sur les figures 3 et 4 les courbes permettant la comparaison entre les résultats calculés avec les résultats expérimentaux, respectivement pour les déplacements chimiques et les constantes de couplage de RMN pour la série des composés que nous avons étudiés.

Il apparaît de façon évidente que la reproduction des déplacements chimiques est correcte, alors que celle concernant les couplages l'est moins.

Il est établi de manière générale que le calcul des constantes des couplages est moins rigoureux que celui des déplacements chimiques.

Figure 3 : courbe de représentation relative aux déplacements chimiques

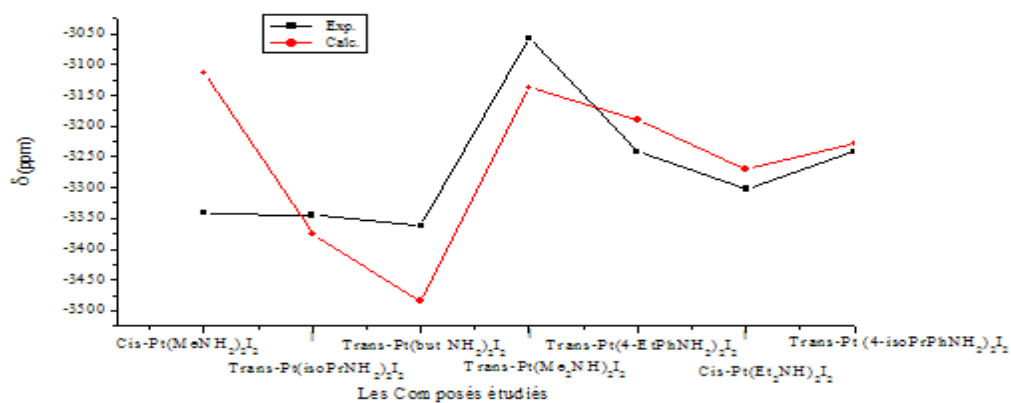
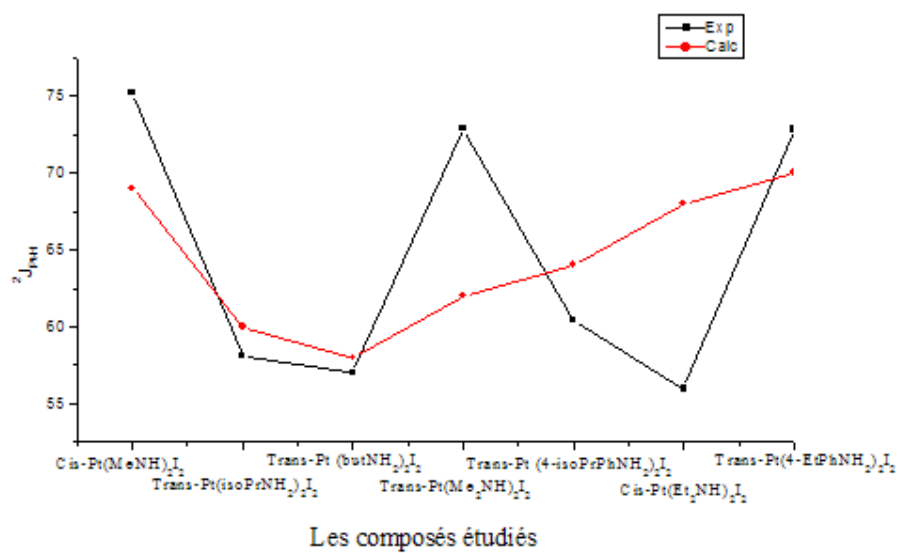


Figure 4 : courbe de représentation relative aux constantes des couplages spin-spin.



III.5) Temps de calculs

Concernant l'aspect pratique de nos calculs, le tableau suivant présente les différents temps de calculs nécessaires à l'obtention de nos calculs, en fonction du type de base utilisé.

Il apparaît clairement que les temps de calculs nécessaires à la détermination des constantes des couplages sont largement plus importants que les temps de calculs relatifs à l'optimisation géométrique et la détermination des déplacements chimiques.

Cependant, il faut noter que le temps réel consacré à l'optimisation des géométries est beaucoup plus important que mentionné, puisqu'il suppose plusieurs tentatives nécessaires à l'obtention de ce but.

	Opt	Déplacements chimiques			Couplages Spin-spin
	TZP	DZ	DZP	TZP	TZ2P
Cis-Pt(MeNH ₂) ₂ I ₂	3h	3h	3.5h	5h	14h
Trans-Pt(butNH ₂) ₂ I ₂	4h	4h	7h	10h	51h
Trans-Pt(Me ₂ NH) ₂ I ₂	2.5h	3h	4h	4.5h	18h
Cis-Pt(Et ₂ NH) ₂ I ₂	8h	6h	8.5h	10h	60h
Trans-Pt(4isoPrPhNH ₂) ₂ I ₂	9h	10h	10.5h	20h	5 jours

III.6) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié, dans le cadre de la DFT les propriétés magnétiques nucléaires d'une série de sept composés renfermant un atome lourd, en l'occurrence le Platine. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel ADF, largement médiatisé.

La première étape de notre travail a consisté à procéder à l'optimisation de la géométrie moléculaire, en utilisant le cadre relativiste basé sur les quatre fonctionnelles BP86, BP91, BLYP et mPW, supportant la base TZP et un cœur moyen. Ceci nous a permis de déduire que les fonctionnelles BP86, BP91 et la MPW ont pu fournir des géométries très proches de celles des valeurs expérimentales. On obtient ainsi des erreurs moyennes de 1% sur les liaisons et de 1.2% sur les angles, ce qui constitue des résultats excellents.

Dans l'étude des paramètres de RMN, nous nous sommes intéressés aux déplacements chimiques des noyaux de Pt et aux couplages spin-spin Pt –HN. La première remarque qui s'impose est que le type de cœur (moyen ou large) n'influe pas sur les résultats obtenus dans

le calcul des déplacements chimiques ; ceci traduit la prédominance du rôle joué par les électrons internes sur la détermination des écrans nucléaires. Il a été établi qu'en général, les meilleures options de calcul pour la détermination des déplacements chimiques et des constantes des couplages reposent respectivement sur la fonctionnelle BP avec la base DZ et la fonctionnelle BLYP avec la base TZ2P.

Concernant la stéréochimie de nos composés, et vis-à-vis des couplages $^2J_{H-Pt}$, il a été bien montré que pour les composés-trans, cette constante ne varie pas, ce qui permet de dire que tous les hydrogènes sont équivalents magnétiquement et donc chimiquement, alors que pour les composés-cis, nous avons remarqué la présence de deux constantes de couplage différentes $^2J_{H1-Pt}$ et $^2J_{H2-Pt}$, indiquant ainsi la présence de deux types de protons magnétiquement différents.

Tous les calculs concernant les constantes de couplage ont été effectués avec les mêmes quatre fonctionnelles et la base TZ2P ; on a pu noter que la fonctionnelle BLYP constitue la meilleure option permettant la reproduction des valeurs expérimentales.

Bibliographie

1. D. Zeroka, H. F. Hamerka, Calculation of magnetic shielding constants of diatomic molecules. I. General theory, *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 300–311
2. Fernande D. Rochon , Viorel Buculei, *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 2218–2230
3. Fernande D. Rochon , Catherine Bonnier, *Inorganica Chimica Acta* 360 (2007) 461–472

Conclusion générale

Nous avons appliqué le code ADF au calcul des propriétés magnétiques de RMN d'un certain nombre d'espèces moléculaires, renfermant l'élément Platine.

Le cadre général des grandes méthodes de la chimie théorique a été présenté. Les méthodes de type ab initio ont été discutées dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock et post HF, en relation avec les techniques des perturbations. Les fondements essentiels de la théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory), largement utilisée à travers plusieurs codes, figure également dans notre mémoire.

Nous avons introduit le cadre de la théorie des paramètres du second ordre de RMN, à savoir les susceptibilités magnétiques (qui ne sont pas calculées dans le cadre de ce mémoire), les déplacements chimiques de RMN et les constantes des couplages nucléaires spin-spin. Les problèmes d'invariance par rapport au choix arbitraire d'un référentiel, liés à la présence d'un champ magnétique externe ont été discutés ; la nécessité d'une base nouvelle dénommée OAIJ (Orbitales Atomiques Invariantes de Jauge) a été introduite afin de préserver cette invariance.

L'approche des théories relativistes qui intègrent des noyaux lourds, caractérisés par des électrons des couches internes atteignant des vitesses proches de celle de la célérité, a été brièvement présentée.

Les calculs fastidieux dans le cadre du logiciel ADF ont été réalisés pour un ensemble de composés de Pt. Dans un souci d'homogénéisation par rapport à ce code, nous avons procédé à l'optimisation de la géométrie des différentes espèces, avant de passer au calcul des grandeurs magnétiques. Les résultats obtenus tant pour la partie géométrie que paramètres RMN, comparés aux valeurs expérimentales ont montré la bonne adaptation du code ADF à ce genre de calculs.

Néanmoins, beaucoup de choses restent à faire dans ce domaine et en particulier le comportement orbitalaire des molécules en présence de champ magnétique permettrait à n'en pas douter d'élucider davantage les structures électroniques de la matière. Notons également que l'apport de la technique RPE (Résonance Para Electronique) serait déterminant dans la résolution des problèmes posés par la spectroscopie de façon générale.

Notre objectif dans un proche futur est de nous orienter vers cette voie.

Résumé

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse concerne le magnétisme moléculaire. Il est constitué essentiellement de quatre parties distinctes.

- *La première partie définit les concepts et les méthodes de la chimie théorique. Nous avons présenté les généralités relatives au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous avons abordé les deux grandes familles de calculs quantiques: l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la fonctionnelle de la densité d'autre part.*
- *La deuxième partie développe l'aspect purement théorique lié, dans le cadre de la technique analytique à la détermination des grandeurs du second ordre permettant le calcul des grandeurs relatives aux réponses d'un système moléculaire vis à vis d'une perturbation externe.*
- *La troisième partie présente l'aspect pratique des calculs des constantes d'écran nucléaires et des constantes de couplage spin-spin de RMN de quelques espèces moléculaires renfermant le Platine, par l'utilisation du code ADF.*

ملخص

- العمل المقدم في إطار هذه الأطروحة، يخص نظرية مغناطيس الجزيئات. ينقسم العمل إلى أربعة أقسام منفصلة:
- يمثل القسم الأول بلورة الجانب النظري المرتبط بحيفية تحديد مقادير الدرجة الثانية التي تمكننا من حساب المقادير المتعلقة بإجابات النظام إزاء اضطراب خارجي.
 - يعطي القسم الثاني من الأطروحة نظرة مختصرة على المقاربة النسبية الخاصة بحساب وسائط الرنين المغناطيسي. حيث قمنا بمناقشة الخصائص النظرية.
 - القسم الأخير، يعني بالناحية التطبيقية لحساب ثوابت الشاشة النووية ثوابت التزاوج المغزلي لبعض الكائنات الجزيئية باستعمال برنامج ADF.

Summary

In order to relate results from quantum chemical calculations to experiment, it is essential to compute quantities that are directly available from measurements. In particular, theoretical predictions of structure and spectroscopic quantities are important to establish.

Among the magnetic properties of a molecule, the parameters which characterize the NMR spectrum of molecule are of particular interest to chemists. The quantum chemical calculation of NMR chemical shifts and also of indirect spin-spin coupling constants is of a great importance. As the calculation of magnetic properties pose a few problems, their computation is discussed in some detail in this thesis. The computation of NMR observables within a relativistic formalism that has some important consequences is presented.

The application of DFT method to the computation of some Pt transition metal NMR have been reviewed and discussed.

Mots-clés

Ecran magnétique, Couplage de Spin, Hartree-Fock-Roothaan, Gauge Including Atomic Orbitals, Nuclear Magnetic Resonance, Amsterdam Density Functional, Zeroth Order Regular Approximation, Local Density Approximation, Generalized Gradient Approximation, Exchange & Correlation, Spin-Orbit.

