

**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° ordre:.....  
Série:.....

**MEMOIRE**

*Présenté par*

**Mme : BERKANI SABAH**

Pour obtenir

**Le diplôme de magister**  
**Option : Chimie Théorique**

Intitulé

---

**Application de la méthode de la fonctionnelle de la densité à  
la détermination des grandeurs de RMN pour des molécules à  
noyaux lourds .**

---

Soutenu le .../.../2012 *Devant la commission d'Examen :*

**Mr. Mustapha Bencharif**

**Prof. U.M.Constantine**

**Président**

**Mme Leila Bencharif**

**Prof. U.M.Constantine**

**Examinatrice**

**Mr. Ali Rahmouni**

**Prof. U. Saida**

**Examineur**

**Mr. Tahar Benlecheb**

**M.C.A. U. Khenchela**

**Rapporteur**

## **Dédicaces**

*A la mémoire*

**de ma Mère**

*A mon Père*

**Belkacem**

*A mon mari*

**Chérif**

*A mes enfants*

**Ahmed**

**Abdelhakim**

**Manel**

*A toute ma famille et ma belle-famille.*

*A toutes et tous, qu'ils trouvent en ce mémoire, ma profonde gratitude, mon éternelle reconnaissance.*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été complètement réalisé dans le cadre du laboratoire de Chimie des Matériaux LCM de l'Université de Constantine que dirige Mr **Mustapha BENCHARIF**, Professeur, sous la direction de Mr **Tahar BENLECHEB**, M.C.A à l'université A. Laghrour de Khenchela.

Je voudrais exprimer ma plus vive gratitude à Monsieur le Professeur **Mustapha BENCHARIF** pour m'avoir accueillie au Laboratoire, et pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes respectueux remerciements à Madame **Leila BENCHARIF**, Professeur à L'université de Constantine pour avoir accepté d'être membre de ce jury, pour son aide durant ces années passées au laboratoire ainsi que ses conseils qui m'ont été vraiment un guide durant ma formation.

Malgré ses multiples charges, Mr **Ali RAHMOUNI**, Professeur à l'Université de Saida a bien voulu venir à Constantine afin de juger ce travail. C'est un grand honneur que de pouvoir le compter parmi les membres de notre jury ; qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur **Tahar BENLECHEB**, MC à l'Université de Khenchela pour m'avoir confié ce sujet que j'ai réalisé avec le plus grand plaisir. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie enfin l'ensemble de l'équipe de notre laboratoire pour la bonne ambiance qu'elle sait apporter et pour son aide scientifique et en particulier Mrs **Yacine DJEBLI**, **Yougourta BELHOCINE** et Mme **Amel ANAK**.

## Table des matières.

<b>Chapitre I</b> : Introduction générale.....	1-7
I-1- La découverte des liaisons multiples métal-métal.....	1
I-2- Motifs structuraux.....	1
I-3- Les complexes des métaux de transition.....	3
I-4- Organisation du mémoire.....	5
Bibliographie.....	7
<b>Chapitre II</b> : Cadre théorique général.....	8-16
II-1- Bref aperçu de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	8
II-2- Le problème de la relativité.....	10
II-3- Les propriétés magnétiques.....	11
II-4- Le problème de la corrélation linéaire: La méthode des moindres carrés...	12
Bibliographie.....	15
<b>Chapitre III</b> : Optimisation de la géométrie.....	17-31
III-1- Introduction.....	17
III-2- Résultats et commentaires.....	19
III-3- Conclusion.....	29
Bibliographie.....	30
<b>Chapitre IV</b> : Calcul des déplacements chimiques de RMN pour les atomes métalliques .....	32-43
IV-1- Introduction.....	32
IV-2- Aspect théorique.....	32
IV-3- Les diverses méthodes de calcul des constantes d'écran de RMN.....	35
IV-4- Résultats et commentaires.....	36
IV-5- Conclusion.....	41
Bibliographie.....	42
<b>Chapitre V</b> : Calcul des couplages Métaux-Métaux.....	44-52
V-1- Introduction.....	44
V-2- Cadre théorique.....	45
V-3- Résultats et interprétations.....	46
V-4- Conclusion.....	50
Bibliographie.....	51
<b>Chapitre VI</b> : Conclusion générale.....	53-54

# **CHAPITRE I**

## **Introduction générale**

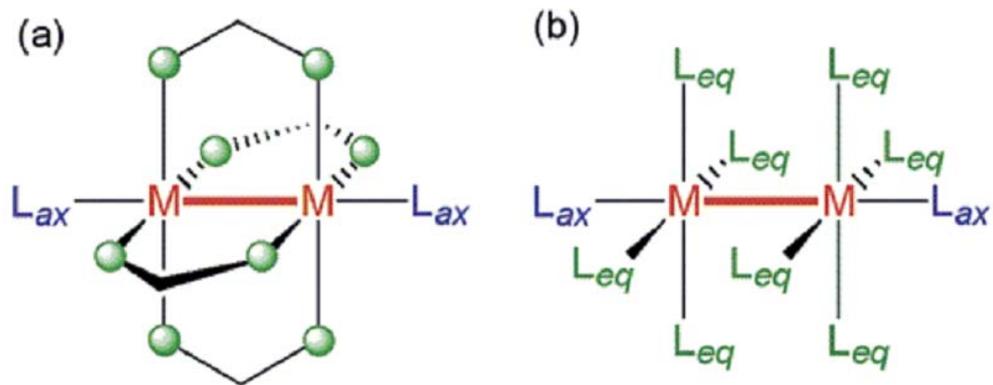
## I-1- La découverte des liaisons multiples métal-métal :

Le développement de la chimie inorganique des métaux de transition a débuté vers les années 1960, grâce à F.A. Cotton qui a pu établir l'existence de liaisons directes quadruples dans la structure de l'ion  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  [1]. Depuis, les liaisons multiples entre des atomes métalliques ont été systématiquement identifiées à travers la série des métaux de transition du tableau périodique. De nos jours, ce mode de liaison n'est plus considéré comme anormal et reflète plutôt une contribution des faibles états d'oxydation dans les composés contenant des métaux de transition [2]. La synthèse et les investigations de nouveaux composés renfermant des liaisons multiples métal-métal continuent à intéresser le monde de la recherche.

## I-2- Motifs structuraux :

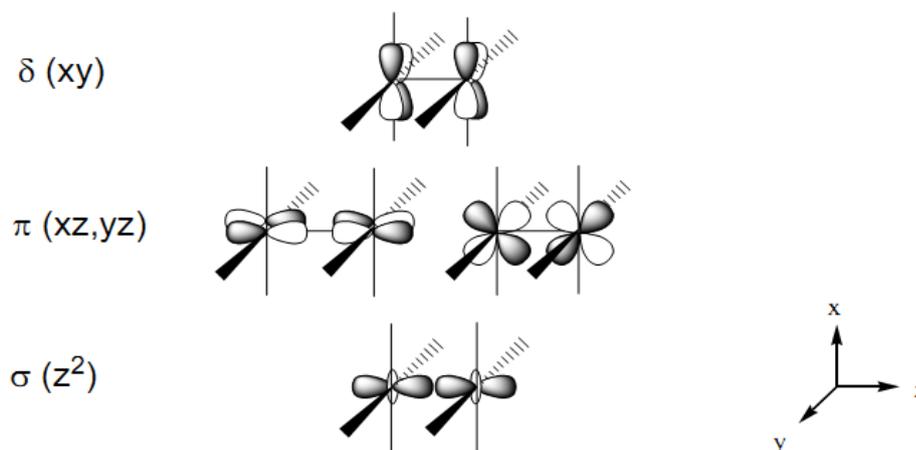
Les composés des métaux de transition incorporant des liaisons multiples métal-métal adoptent souvent une conformation dite structure de type lanterne [3]. Le motif structural (**fig.1**) adopté par ces composés appelle à trois remarques importantes [4] :

- 1- Les atomes métalliques de transition appartenant aux groupes 5-10 peuvent former des liaisons M-M, avec des ordres de liaison formels variant de quatre à zéro.
- 2- Les ligands en position équatoriale (en gris) peuvent être constitués par des ponts de type  $\mu$  comme les carboxylates (a), ou des espèces mononendates telles que les ions halides (b).
- 3- Certains atomes ont une préférence pour une addition de coordination axial. Les ligands axiaux (bleu) sont généralement constitués d'atomes ou de groupements donneurs.

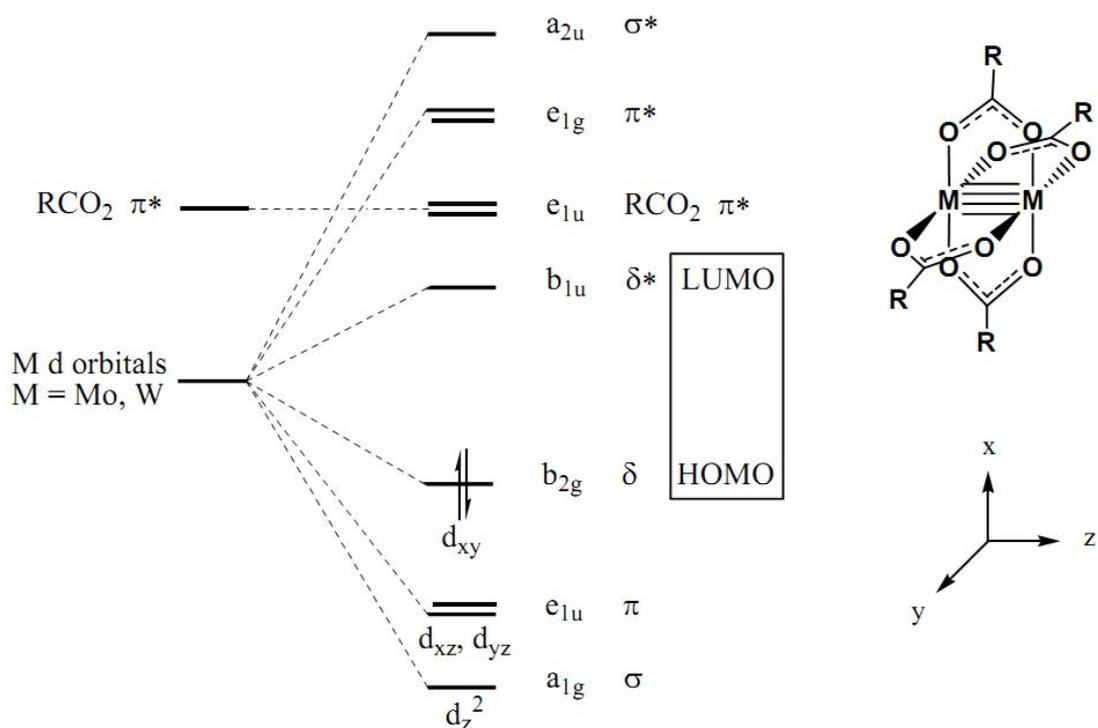


**Fig.1:** (a) Structure générique de complexes pontés avec deux ligands axiaux de coordination. (b) Structure similaire avec des ligands mono dentâtes équatoriaux et deux ligands de coordination axiaux (reproduction à partir de la référence [4]).

La **fig.2** illustre les différents types des liaisons responsables de la liaison Métal-Métal.



**Fig.2 :** Interactions orbitales associées aux liaisons multiples dues au cœur métallique.



**Fig.3** : Diagramme quantitatif des Orbitales Moléculaires pour  $M_2(O_2CR)_4$  en symétrie  $D_{4h}$ .

A titre indicatif, la **fig.3** représente le diagramme énergétique des composés de type  $M_2(O_2CR)_4$ , présentant la symétrie  $D_{4h}$  et analogues aux espèces étudiées dans ce mémoire.

### I.3- Les complexes des métaux de transition :

La nature des liaisons de type métal-métal dans les complexes des métaux de transition passionne de plus en plus le monde de la recherche scientifique. Ceci s'est traduit dans les dernières décennies par plusieurs publications basées sur des investigations aussi bien théoriques qu'expérimentales [5-8]. Les composés métalliques contenant au minimum deux atomes reliés directement par des liaisons métal-métal sont, de façon générale appelés clusters. Néanmoins, cette définition est souvent ambiguë du fait que les distances des liaisons métal-métal, associées à un ordre de liaison particulier montrent une plus grande variation que celles observées entre les liaisons métal-ligands. En plus, la notion d'identification des liaisons directes est problématique lorsque les atomes métalliques sont connectés par des ligands pontant. Dans ce dernier cas, la symétrie des orbitales associées aux liaisons métal-métal inclut dans la combinaison linéaire les orbitales appartenant aux atomes des ligands pontant, ce qui rend difficile l'analyse des

liaisons métal-métal dans ces clusters.

La nature de la liaison chimique dans les complexes des métaux de transition est le plus souvent interprétée à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires. Les approches topologiques, comme la méthode des atomes dans les molécules.

Les (AIM) ou l'analyse de la fonction de localisation électronique (ELF), constituent un autre type d'interprétation, qui s'appuie sur une description locale des propriétés électroniques [9,10]. Dans le cadre de ces méthodes topologiques, il est possible d'effectuer un partage de l'espace occupé par la molécule en régions adjacentes. Un sens chimique comme atome, liaison ou paire libre est associé à chacune d'elles.

Dans un article récent, J. Andrés et al. [11] ont présenté une revue des possibilités offertes par l'analyse de la fonction ELF pour l'étude des liaisons chimiques dans des complexes bi- et tri nucléaires contenant des liaisons métal-métal. Dans le cas des composés complexes bimétalliques de formule  $M_2(\text{formamidinate})_4$ , où les liaisons M-M possèdent des ordres conventionnels différents selon la nature du métal, la fluctuation très grande de la population électronique des cœurs métalliques est associée à l'interaction, qui par suite peut être interprétée comme résultant de la superposition de structures résonantes.

Les dimères métalliques tétra pontés de formule  $M_2(\text{HNCHNH})_4$ , avec  $M=\text{Nb, Mo, Tc, Ru, Rh}$  et  $\text{Pd}$  constituent une série de complexes iso structuraux, différant uniquement par la nature du métal et par conséquent par le nombre des électrons disponibles pour la formation des liaisons métal-métal. Dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires et pour une quadruple liaison, les ordres de liaison nominaux sont estimés à quatre pour Mo, trois pour Nb et Tc, deux pour Ru, un pour Rh et zéro pour Pd. Sur la base de ces considérations, les interactions entre les métaux de transition sont dues aux recouvrements des orbitales "d" qui conduisent à des orbitales moléculaires liantes et anti liantes de types  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $\delta$  [12]. Cependant, le nombre des électrons occupant les orbitales liantes apparaît plus important que celui associé aux orbitales non liantes, permettant ainsi la formation des liaisons métal-métal.

Nous constatons cependant que pour ce genre de composés, nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale en ce qui concerne les propriétés magnétiques de résonance magnétique nucléaire.

Le but principal de ce mémoire est justement de combler cette lacune par le calcul théorique des déplacements chimiques de la série de métaux M et des constantes de couplage M-M observables en RMN. Pour ce faire, nous avons opté pour le code ADF (*Amsterdam Density Functional*) dans sa composante relativiste, sachant que les métaux M correspondent aux éléments de la cinquième période du tableau périodique ( $Z=41,46$ ) qui constituent à notre sens des noyaux moyennement lourds.

#### **I.4- Organisation du mémoire :**

Le plan de la thèse s'articule autour des chapitres suivants :

Le **chapitre I** définit la problématique liée à ce travail de thèse par la présentation du type de composés moléculaires auxquels nous nous intéressons ainsi que son originalité.

Le **chapitre II** présente l'aspect théorique de notre travail et dans lequel sont mis en exergue un bref aperçu concernant la théorie de la fonctionnelle de la densité, le problème de la relativité dans les calculs de chimie théorique ainsi que les propriétés magnétiques observables de RMN, en présence d'un champ magnétique externe statique.

Dans le **chapitre III**, nous procédons grâce au logiciel ADF (*Amsterdam Density Functional*) à l'optimisation de la géométrie moléculaire de nos composés, en utilisant plusieurs variantes de calcul permises, dont les résultats vont nous permettre d'opter pour le meilleur profil permettant le calcul des grandeurs magnétiques moléculaires.

Les déplacements chimiques théoriques de RMN des métaux M pour la série de composés  $M_2(\text{HNCNNH})_4$ , avec  $M=\text{Nb, Mo, Tc, Ru, Rh}$  et  $\text{Pd}$  sont présentés dans le **chapitre IV**, et sont basés sur les approches relativistes de type scalaire et spin-orbite (genres Zora et Pauli).

Le **chapitre V** concerne le calcul des constantes des couplages théoriques Métal-Métal (vu les temps de calculs extrêmement longs, nous nous sommes limités aux atomes de Molybdène et de Palladium). Dans ce cadre, nous avons utilisé

l'approche relativiste (types scalaire-Zora et spin-orbite-Zora) ainsi que trois types de fonctionnelles.

Enfin, le **chapitre VI** constitue une conclusion générale, définissant le cadre et les résultats de ce mémoire.

## Bibliographie

- [1] F.A. Cotton, C.B. Harris, *Inorg. Chem.* **4**, 330, (1965).
- [2] F.A. Cotton, C.A. Murillo, R.A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms* 3<sup>rd</sup> ed., Clarendon Press, Oxford (2005).
- [3] M.H. Chisholm, *J. Organomet.Chem* **614**, 15, (2002).
- [4] F.A. Cotton, C. Lin, C.A. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **34**, 759, (2001).
- [5] F.A. Cotton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, second ed., Oxford University Press, Oxford, UK (1993).
- [6] F.A. Cotton, D.G. Nocera, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 483 (2000).
- [7] L. Gagliardi, B.O. Roos, *Inorg. Chem.* **42**, 1599-1603 (2003).
- [8] P.M. Bradley, L.T. Smith, J.L. Eglin, C. Turro, *Inorg. Chem.* **42**, 7360 (2003).
- [9] R.F.W. Bader, *A Quantum Theory Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford, UK (1990).
- [10] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **371**, 683 (1994).
- [11] J. Andrés et al., *C. R. Chimie* **8**, 1400-1412 (2005).
- [12] F.A. Cotton, *Inorg.Chem.* **4**, 334 (1965).

## **CHAPITRE II**

### **Cadre théorique général**

## II-1- Bref aperçu de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

L'étude 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. En fait, ces effets peuvent être intégrés par les méthodes sophistiquées Post Hartree-Fock qui, malheureusement conduisent à un formalisme lourd et limité par 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 (en anglais *Density Functionnal 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 contraignantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grande taille.
- L'aspect mono déterminant permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

Contrairement aux méthodes Hartree-Fock qui expriment l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ( $\psi$ ), les méthodes DFT font apparaître l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ( $\rho$ ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  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. A la différence de la fonction d'onde, la densité électronique constitue un observable et donc elle est apte à la détermination complète des propriétés de systèmes poly électroniques ; c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. C'est à Hohenberg et Kohn [1] que nous devons la proposition d'un formalisme exact exempt de toute approximation énoncé sous la forme de deux théorèmes.

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 [2-6] et constamment amélioré depuis.

Ce logiciel est basé sur un processus de calcul itératif analogue à la procédure SCF (*Self Consistent Field*) utilisée dans les méthodes de type HFR (*Hartree-Fock-Roothaan*) [7,8] et utilise une approche de fragmentation de sorte que :

- Le système poly atomique 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 mono électroniques moléculaires sont exprimées comme combinaisons linéaires d'orbitales des fragments constituants.
- 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 [9] 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 spin-orbite.

Les fonctionnelles locales (LDA) disponibles avec ce logiciel sont Xalpha et VWN [10].

Les fonctionnelles semi-locales (GGA) disponibles sont :

- Pour la partie échange : B88 [11], PW86 [12], PW91 [13]
- Pour la partie corrélation : P86 [12], PW86, LYP [14].

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 des propriétés magnétiques.

Les bases utilisées par ADF sont des orbitales de type Slater dont la gamme varie de la base minimale SZ (Single Zeta) 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.

D'autre part, ADF traite les électrons du système de plusieurs manières ; elle inclue dans ses calculs soit l'ensemble (all électrons), soit uniquement une seule partie en assimilant les électrons internes à un potentiel de cœur constant et paramétré (Small core ou large core).

Signalons enfin que les fonctionnalités de l'ADF permettent l'évaluation des points suivants :

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

## **II-2- Le problème de la relativité :**

On a pu s'apercevoir que les atomes et les molécules contenant des noyaux lourds présentaient ce qu'on appelle communément des effets relativistes, lesquels sont responsables entre autres de l'état liquide du mercure(Hg) et de l'inertie chimique de l'or (Au). Une explication qualitative pour des atomes simples tels que les hydrogénoïdes, basée sur le modèle de Bohr indique qu'une relativité spéciale doit être considérée lorsque les vitesses sont de l'ordre de la vitesse de la lumière. Il est donc clair que les orbitales de cœur des atomes lourds présentent des effets relativistes importants ; les orbitales de valence exhibent également ces mêmes effets, mais de façon moins significative. Il est de notoriété que pour les systèmes moléculaires contenant des éléments de la 6<sup>e</sup> ligne du tableau périodique (Cs-Rn), les termes de correction sont si importants que la chimie quantique non-relativiste

conduit à des résultats incorrects.

Signalons qu'il existe une vaste littérature ainsi que plusieurs techniques qui traitent la chimie relativiste dans le cadre de la DFT (*Density Functional Theory*)[15-18] ; un développement assez complet concernant cette problématique est présenté dans la thèse de doctorat d'état de Mr T. Benlecheb[19].

### II-3- Les propriétés magnétiques :

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [20] a été adaptée aux calculs des paramètres de RMN avec succès. Les développements méthodologiques pour les calculs relativistes de RMN sont dus en particulier à Kaupp, Malkin, Malkina et leurs équipes [21-23] (méthode IGLO), et à Ziegler et son équipe [24-27] (méthode GIAO). Tenant compte du fait que la densité électronique, la densité de spin et la densité de courant définissent les contributions mono-électroniques magnétiques aux grandeurs  $\sigma_A$  et  $K_{A,B}$ , et que ces densités sont obtenues exactement à partir des équations de Kohn-Sham de la DFT [28], son application aux paramètres de RMN est théoriquement bien fondée. L'expérience des calculs a montré que la dépendance courant-densité et aussi les corrections relativistes de la fonctionnelle d'échange-corrélation ne sont pas très importantes, et des résultats raisonnables peuvent être obtenus à l'aide de l'approximation standard non-relativiste « densité locale » (LDA) ou de l'approximation du « gradient généralisé » (GGA). L'introduction de la corrélation électronique dans la DFT et l'efficacité de cette méthode en regard au nombre élevé d'atomes qui peuvent être traités simultanément, ont prouvé indéniablement sa suprématie dans les calculs relativistes de RMN pour de grands systèmes tels que les complexes des métaux de transition.

Les premiers calculs de RMN en Hartree-Fock incluant les effets scalaires relativistes basés sur l'opérateur de Pauli, les effets spin-orbitale basés soit sur des considérations explicites de l'opérateur SO de Pauli soit sur l'usage des spin-orbitales ECP, ont été reportés par Nakatsuji et al. [29-30] et par Fukui et al. [31-33]. L'inconvénient principal des méthodes de type Hartree-Fock est qu'elles négligent la corrélation électronique, sachant qu'il a été démontré que celle-ci joue un rôle important dans la détermination des paramètres de RMN (en particulier les couplages spin-spin des atomes lourds). L'approche SO du premier ordre a déjà été

introduite dans le calcul des déplacements nucléaires des noyaux lourds par l'usage de simples fonctions d'onde semi-empiriques [34-35]. Pour les couplages spin-spin, les effets relativistes assimilés à des facteurs de correction ont été appliqués dans les cadres de Hartree-Fock et semi-empirique [36-37].

#### II-4- Le problème de la corrélation linéaire: La méthode des moindres carrés

Très souvent, les chimistes théoriciens sont amenés à comparer les valeurs calculées dans le cadre d'une méthode et au moyen d'un logiciel donné aux valeurs réelles expérimentales (observables). Il s'agit donc d'établir un formalisme mathématique qui puisse ainsi établir une certaine corrélation entre ces deux types de valeurs. Dans ce cadre, nous proposons un procédé simple d'analyse mathématique basé sur la méthode dite des moindres carrés.

C'est le cas de n couples de valeurs  $(x_i, y_i)$  susceptibles d'être liés par une relation linéaire de type :

$$y_i = a.x_i + b \quad , \quad i \in [1, n]$$

Les inconnues sont alors a et b, qui peuvent être déterminées au moyen de la méthode des moindres carrés.

On suppose que pour chacune des n relations, les couples  $(x_i, y_i)$  conduisent à un écart  $r_i$ . Ainsi :

$$a.x_i + b - y_i = r_i \quad , \quad i \in [1, n]$$

La somme des carrés des écarts  $S = \sum_{i=1}^n r_i^2$  ou encore  $S = \sum_{i=1}^n (a.x_i + b - y_i)^2$

devra être minimum par rapport aux deux paramètres a et b, ce qui signifie que la différentielle  $dS$  doit être nulle.

Or sachant  $dS = \frac{\partial S}{\partial a}.da + \frac{\partial S}{\partial b}.db = 0$ , il vient  $\frac{\partial S}{\partial a} = 0$  et  $\frac{\partial S}{\partial b} = 0$ , ce qui permet d'écrire :

$$* \frac{\partial S}{\partial a} = 2. \sum_i^n x_i.(a.x_i + b - y_i) = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_i^n (a.x_i^2 + b.x_i - y_i.x_i) = 0$$

$$* \frac{\partial S}{\partial b} = 2. \sum_i^n (a.x_i + b - y_i) = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_i^n (a.x_i + b - y_i) = 0$$

On obtient un système de 2 équations linéaires aux inconnues a et b.

$$\begin{bmatrix} \left( \sum_i^n x_i^2 \right) \cdot a + \left( \sum_i^n x_i \right) \cdot b = \left( \sum_i^n x_i \cdot y_i \right) \\ \left( \sum_i^n x_i \right) \cdot a + n \cdot b = \left( \sum_i^n y_i \right) \end{bmatrix}$$

En posant :

$$\alpha_1 = \sum_{i=1}^n x_i^2, \quad \alpha_2 = \beta_1 = \sum_{i=1}^n x_i, \quad \beta_2 = n, \quad \gamma_1 = \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i \quad \text{et} \quad \gamma_2 = \sum_{i=1}^n y_i$$

Il vient :

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 \cdot a + \beta_1 \cdot b = \gamma_1 \\ \alpha_2 \cdot a + \beta_2 \cdot b = \gamma_2 \end{bmatrix}$$

On a à résoudre un système de deux équations linéaires et homogènes, dont les solutions sont données par :

$$a = \frac{(\gamma_1 \cdot \beta_2 - \beta_1 \cdot \gamma_2)}{(\alpha_1 \cdot \beta_2 - \beta_1 \cdot \alpha_2)} \quad \text{et} \quad b = \frac{(\alpha_1 \cdot \gamma_2 - \gamma_1 \cdot \alpha_2)}{(\alpha_1 \cdot \beta_2 - \beta_1 \cdot \alpha_2)}$$

En conséquence, les expressions de a et b s'écrivent :

$$a = \frac{n \cdot \left( \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right) \cdot \left( \sum_{i=1}^n y_i \right)}{n \cdot \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

$$b = \frac{\left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) \cdot \left( \sum_{i=1}^n y_i \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right) \cdot \left( \sum_{i=1}^n x \cdot y_i \right)}{n \cdot \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

On définit deux indices de corrélation :

a- L'écart moyen absolu, noté  $\varepsilon$  et défini par :

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \cdot \sum_i^n r_i \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \frac{1}{n} \cdot \sum_i^n |y_i - (a \cdot x_i + b)|$$

b- Le coefficient de corrélation, noté  $r^2$  et défini par :

$$r^2 = \frac{n \cdot \left( \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right) \cdot \left( \sum_{i=1}^n y_i \right)}{\sqrt{\left\{ n \cdot \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right\} \cdot \left\{ n \cdot \left( \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) - \left( \sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right\}}}$$

On considère que la corrélation s'améliore lorsque :

a-  $\varepsilon \rightarrow 0$

b-  $r^2 \rightarrow 1$

Pour  $\varepsilon=0$  et  $r^2=1$ , les variables  $x_i$  et  $y_i$  sont considérées comme reliées linéairement de façon exacte.

En d'autres termes, ces coefficients traduisent la qualité des calculs théoriques par rapport à l'expérience.

## Bibliographie

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [2] E.J. Baerends, D. E. Ellis et P.Ros, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973).
- [3] E.J. Baerends et P.Ros, *Chem. Phys.* **2**, 52 (1973).
- [4] E.J. Baerends et P.Ros, *Int J.Quantum Chem. Symp.* **12**, 169 (1978).
- [5] E.J. Baerends, F.M. Bickelhaupt et W.Ravenek, *Inorg.Chem.* **29**, 350 (1990).
- [6] E.J. Baerends et G. teVelde, *J. Comp. Phys.* **99**, 84 (1992).
- [7] C. C. J. Roothan, *Rev.Mod. Phys.***23**, 69 (1951).
- [8] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.(London)* **A205**, 541 (1951).
- [9] G. Te Velte, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders et T. Ziegler, *J. Comp. Chem.* **22**, 931 (2001).
- [10] S. J. Vosko, L. Wilk et M. Nussair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [11] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [12] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [13] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 244 (1992).
- [14] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [15] J. Almlöf et O. Gropen, *Review in Computational Chemistry*, VCH Publishers Inc., Vol. **8**, 203-244(1996).
- [16] B. A. Hess, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley ed., 2499-2508 (1998).
- [17] R. E. Moss, *Advanced Molecular Quantum Mechanics*, Chapman and Hall ed., London (1973).
- [18]A. J. Sadlej, *Lectures Notes in Chemistry II*, B. O. Ross ed., Springer, Berlin, **Vol.64**, 203-230 (1994).
- [19] T. Benlecheb, *Théorie quantique du magnétisme moléculaire et applications à quelques molécules en méthode DFT*, Thèse d'état, UMC de Constantine (1996).
- [20] R. G. Parr et W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1989).
- [21] V. G. Malkin, O. L. Malkina et D. R. Salahub, *Chem. Phys.Letters*, **261**, 335 (1996).
- [22] O. L. Malkina, B. Schimmelpfennig, M. Kaupp, B. A. Hess, P. Chandra, U. Wahlgren et V. G. Malkin, *Chem.Phys.Letters*, **296**, 93 (1998).

- [23] M. Kaupp, V. G. Malkin et O. L. Malkina, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley ed., 1857-1866 (1998).
- [24] S. K. Wolff, T. Ziegler, E. Van Lenthe et E. J. Baerends, *J. Chem Phys.* **110**, 7689 (1999).
- [25] J. Autschbach et T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **113**, 936 (2000).
- [26] G. Scheckenbach et T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.* **61**, 899 (1997).
- [27] S. K. Wolff et T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **109**, 895 (1998).
- [28] J. Autschbach et T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **113**, 9410 (2000)
- [29] H. Nakatsuji, H. Takashima et M. Hadda, *Chem. Phys. Letters* **233**, 95 (1995).
- [30] H. Nakatsuji, T. Nakajima, M. Hadda, H. Takashima et S. Tanaka, *Chem. Phys. Letters* **247**, 418 (1995).
- [31] H. Fukui et T. Baba, *J. Chem.Phys.***108**, 3854 (1998).
- [32] H. Fukui, T. Baba et H. Inomata, *J. Chem.Phys.***105**, 3175 (1996).
- [33] T. Baba et H. Fukui, *J. Chem.Phys.* **110**,131 (1999).
- [34] I. Morishima, K.Endo et T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.* **59**, 3356 (1973).
- [35] K. Endo, K. Yamamoto et H. Okada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 3341 (1995).
- [36] P. Pyykkö, E. Pajanne et M. Inokuti, *Int. J. Quantum Chem.***7**, 785 (1973).
- [37] D. K. Dalling et H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.***55**, 4959 (1971).

## **CHAPITRE III**

# **Optimisation de la géométrie**

### III-1- Introduction :

A travers le code ADF [1-5], nous avons utilisé la méthode DFT [6-11] afin de procéder à l'optimisation géométrique de nos composés. Auparavant, il nous semble utile de présenter les options disponibles dans le logiciel et utilisées dans le cadre de notre travail. Plusieurs fonctionnelles XC [12-17] définissant le type de potentiel d'échange et de corrélation appliqué durant le processus SCF, utilisé en technique DFT ont été largement commentées dans la littérature; ce potentiel détermine la qualité des orbitales de Kohn-Sham (KS) [18-19] et la géométrie moléculaire. Les trois variantes utilisées sont résumées par le **Tableau 1**.

LDA	Vosko, Wilk et Nusair
GGA - BP	Becke - Perdew
GGA - BLYP	Echange de Becke avec la corrélation LYP
GGA - PBE	Perdew – Burke - Ernzerhof

**Tableau 1:** *Fonctionnelles XC [12-17] utilisées.*

Les bases d'Orbitales Atomiques contractées [20] sont présentées dans le **Tableau 2**.

DZ	Double zéta
DZP	DZ + une fonction de polarisation
TZP	Triple zéta et une fonction de polarisation

**Tableau 2:** *Bases disponibles [20]*

Le **Tableau 3** présente les différents types de cœur gelé [21-23] utilisées en ADF.

Il est ainsi possible de choisir pour les différents atomes qui constituent la molécule un cœur gelé large, moyen ou petit. Une autre alternative pour les calculs consiste à prendre en compte, pour ces atomes tous les électrons (internes et de valence), ce qui évidemment nécessite un temps de calcul beaucoup plus long.

Sans	Petit	Moyen	Large
------	-------	-------	-------

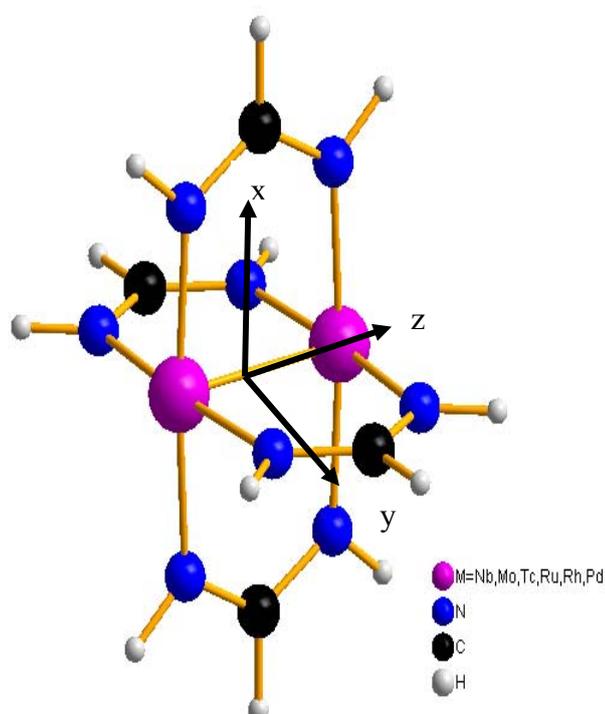
**Tableau 3:** *Type de cœur [21-23]*

Le code ADF intègre, outre les calculs simples non-relativistes, une approche relativiste [24-27], tenant compte de deux sortes de formalisme construits sur la base d'un hamiltonien de type Zora ou de type Pauli (voir **Tableau 4**).

Niveau théorique relativiste	Scalaire: une composante Spin – Orbite: deux composantes
Formalisme	Hamiltonien ZORA Hamiltonien Pauli

**Tableau 4:** *Relativité [24-27]*

Le **schéma 1** représente les dimères métalliques tétra pontés de formule  $M_2(HNCHNH)_4$ , avec  $M=Nb, Mo, Tc, Ru, Rh$  et  $Pd$ , de symétrie régulière  $D_{4h}$  et présentant quatre paires de ligands formamidinate  $CN_2H_3$  équatoriaux ; on notera dans ces composés l'absence de ligands axiaux ( dirigés selon la liaison métallique M-M).



**Schéma 1 :** Structure géométrique des dimères métalliques tétra pontés de formule  $M_2(HNCHNH)_4$ , appartenant au groupe de symétrie ponctuel  $D_{4h}$ , avec  $M=Nb, Mo, Tc, Ru, Rh$  et  $Pd$ .

Nous avons procédé à l'optimisation de la géométrie moléculaire de cette série de complexes iso structuraux, différant uniquement par la nature du métal de cœur M. Plusieurs variantes de calculs sont proposées par la prise en compte :

- a- Des deux formalismes relativistes scalaires de types Zora et Pauli,
- b- Des quatre fonctionnelles les plus utilisées : GGA-BP, GGA-BLYP, GGA-PBE et LDA,
- c- D'un cœur moyen,
- d- De la base fixe TZP (Triple Zéta Polarisée).

### III-2- Résultats et commentaires :

La série des **tableaux 4a-4f** présente les diverses longueurs des liaisons moléculaires et les angles entre les atomes constitutifs. Seuls quatre parmi les six composés fournissent les valeurs expérimentales de la liaison Métal-Métal, à savoir les liaisons Mo-Mo (2.085 Å), Ru-Ru (2.475 Å), Rh-Rh (2.434 Å) et Pd-Pd (2.622 Å) ; ces valeurs expérimentales sont fournies par les données cristallographiques de  $M_2(RNCHNR)_4$  avec  $R=p-CH_3C_6H_4$  [28]. Nous avons jugé utile, malgré le nombre insuffisant de données de faire une étude théorique relative à la corrélation linéaire entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, en utilisant la méthode des moindres carrés que nous avons présentée dans le chapitre II.

Dans la présentation de la série de tableaux, les indices  $\alpha$  et  $\beta$  portés par les atomes d'azote indiquent indifféremment l'axe x ou y.

Symétrie: $D_{4h}$	Scalaire-Zora				Scalaire-Pauli			
	GGA-BP	GGA-BLYP	GGA-PBE	LDA	GGA-BP	GGA-BLYP	GGA-PBE	LDA
<b>Liaisons (Å)</b>								
<b>Nb-Nb</b>	2.188	2.223	2.182	2.151	2.151	2.197	2.151	2.151
<b>Nb-N</b>	2.262	2.281	2.260	2.221	2.278	2.289	2.258	2.265
<b>C-N</b>	1.328	1.332	1.328	1.315	1.326	1.332	1.329	1.328
<b>Angles (°)</b>								
<b><math>N_{\alpha}</math>-Nb-<math>N_{\beta}</math></b>	88.8	89.1	89.8	91.0	91.6	90.4	91.5	92.1
<b><math>N_{\alpha}</math>-Nb-<math>N_{\alpha}</math></b>	176.2	176.9	176.2	175.2	174.5	176.5	174.7	174.6
<b>Nb-N-C</b>	117.7	117.9	117.7	117.1	117.1	117.5	117.5	117.5
<b>N-C-N</b>	121.6	121.7	121.5	121.7	121.3	121.6	121.3	121.3

**Tableau 4a** : Molécule  $Nb_2(HNCHNH)_4$ , optimisation de la géométrie.

**Commentaire:** Base TZP, cœur moyen,  $d(Nb-Nb)_{exp}$  non disponible.

Symétrie :D <sub>4h</sub>	Scalaire-Zora				Scalaire-Pauli			
	GGA-BP	GGA-BLYP	GGA-PBE	LDA	GGA-BP	GGA-BLYP	GGA-PBE	LDA
<b>Liaisons (Å)</b>								
<b>Mo-Mo</b>	2.043	2.070	2.046	2.016	2.011	2.043	2.015	1.982
<b>Mo-N</b>	2.185	2.208	2.187	2.142	2.190	2.216	2.181	2.149
<b>C-N</b>	1.329	1.334	1.328	1.318	1.329	1.333	1.328	1.317
<b>Angles (°)</b>								
<b>N<sub>α</sub>-Mo-N<sub>β</sub></b>	89.8	89.8	89.8	89.8	89.8	89.8	89.8	89.7
<b>N<sub>α</sub>-Mo-N<sub>α</sub></b>	173.5	174.0	173.6	173.3	172.8	173.4	172.9	172.4
<b>Mo-N-C</b>	117.3	117.4	117.3	117.3	117.0	117.1	117.0	117.3
<b>N-C-N</b>	119.0	119.2	119.0	118.7	118.8	119.2	118.8	119.3

**Tableau 4b** : Molécule Mo<sub>2</sub>(HNCHNH)<sub>4</sub>, optimisation de la géométrie.

**Commentaire:** Base TZP, cœur moyen, d (Mo-Mo)<sub>exp</sub> =2.085 Å

Symétrie :D <sub>4h</sub>	Scalaire-Zora				Scalaire-Pauli			
	GGA-BP	GGA-BLYP	GGA-PBE	LDA	GGA-BP	GGA-BLYP	GGA-PBE	LDA
<b>Liaisons (Å)</b>								
<b>Tc-Tc</b>	2.339	2.339	2.339	2.339	2.339	2.339	2.339	2.339
<b>Tc-N</b>	2.121	2.121	2.121	2.124	2.119	2.121	2.121	2.121
<b>C-N</b>	1.329	1.329	1.329	1.329	1.330	1.329	1.329	1.329
<b>Angles (°)</b>								
<b>N<sub>α</sub>-Tc-N<sub>β</sub></b>	90.4	89.8	90.4	89.8	90.2	90.2	90.4	90.2
<b>N<sub>α</sub>-Tc-N<sub>α</sub></b>	178.9	179.3	178.9	179.3	178.9	179.3	178.9	179.3
<b>Tc-N-C</b>	120.1	120.0	120.1	120.0	120.1	120.0	120.1	120.0
<b>N-C-N</b>	120.7	120.7	120.7	120.7	120.7	120.7	120.7	120.7

**Tableau 4c :** Molécule Tc<sub>2</sub>(HNCHNH)<sub>4</sub>, optimisation de la géométrie.

**Commentaire:** Base TZP, cœur moyen, d (Tc-Tc)<sub>exp</sub> non disponible.

Symétrie :D <sub>4h</sub>	Scalaire-Zora				Scalaire-Pauli			
	GGA-BP	GGA-BLYP	GGA-PBE	LDA	GGA-BP	GGA-BLYP	GGA-PBE	LDA
<b>Liaisons (Å)</b>								
<b>Ru-Ru</b>	2.542	2.561	2.542	2.522	2.542	2.561	2.542	2.520
<b>Ru-N</b>	2.063	2.091	2.063	2.022	2.071	2.095	2.064	2.027
<b>C-N</b>	1.330	1.334	1.329	1.318	1.330	1.334	1.329	1.318
<b>Angles (°)</b>								
<b>N<sub>α</sub>-Ru-N<sub>β</sub></b>	89.8	89.8	89,8	89.8	89.8	89.8	89.8	89.8
<b>N<sub>α</sub>-Ru-N<sub>α</sub></b>	174.1	173.8	174,0	173.9	174.0	174.9	174.1	174.1
<b>Ru-N-C</b>	121.9	122.0	121,9	121.9	121.8	121.9	121.8	121.8
<b>N-C-N</b>	122.2	122.2	122,2	122.3	122.3	122.4	122.2	122.4

**Tableau 4d** : Molécule Ru<sub>2</sub>(HNCHNH)<sub>4</sub>, optimisation de la géométrie.

**Commentaire**: Base TZP, cœur moyen, d (Ru-Ru)<sub>exp</sub> =2.475 Å

Symétrie : D <sub>4h</sub>	Scalaire-Zora				Scalaire-Pauli			
	GGA-BP	GGA-BLYP	GGA-PBE	LDA	GGA-BP	GGA-BLYP	GGA-PBE	LDA
<b>Liaisons (Å)</b>								
<b>Rh-Rh</b>	2.514	2.514	2.514	2.514	2.514	2.514	2.514	2.514
<b>Rh-N</b>	2.025	2.025	2.025	2.025	2.025	2.025	2.025	2.025
<b>C-N</b>	1.314	1.314	1.314	1.314	1.314	1.314	1.314	1.314
<b>Angles (°)</b>								
<b>N<sub>α</sub>-Rh-N<sub>β</sub></b>	89.8	89.8	89.8	89.8	89.8	89.8	89.8	89.8
<b>N<sub>α</sub>-Rh-N<sub>α</sub></b>	174.3	174.3	174.3	174.3	174.3	174.3	174.3	174.3
<b>Rh-N-C</b>	121.2	121.2	121.2	121.2	121.2	121.2	121.2	121.2
<b>N-C-N</b>	123.3	123.3	123.3	123.3	123.3	123.3	123.3	123.3

**Tableau 4e** : Molécule Rh<sub>2</sub>(HNCHNH)<sub>4</sub>, optimisation de la géométrie.

**Commentaire**: Base TZP, cœur moyen, d (Rh-Rh)<sub>exp</sub> = 2.434 Å

Symétrie: D <sub>4h</sub>	Scalaire-Zora				Scalaire-Pauli			
	GGA-BP	GGA-BLYP	GGA-PBE	LDA	GGA-BP	GGA-BLYP	GGA-PBE	LDA
<b>Liaisons (Å)</b>								
<b>Pd-Pd</b>	2.735	2.750	2.725	2.679	2.736	2.758	2.738	2.680
<b>Pd-N</b>	2.072	2.100	2.070	2.022	2.072	2.100	2.071	2.023
<b>C-N</b>	1.325	1.330	1.324	1.313	1.325	1.330	1.325	1.313
<b>Angles (°)</b>								
<b>N<sub>α</sub>-Pd-N<sub>β</sub></b>	89.5	89.5	89.6	89.6	89.5	89.5	89.5	89.6
<b>N<sub>α</sub>-Pd-N<sub>α</sub></b>	169.6	169.5	169.9	170.3	169.6	169.4	169.6	170.3
<b>Pd-N-C</b>	122.2	122.4	122.1	121.9	122.2	122.4	122.2	121.9
<b>N-C-N</b>	125.9	125.8	125.9	125.9	126.0	125.9	126.1	125.9

**Tableau 4f :** Molécule Pd<sub>2</sub>(HNCHNH)<sub>4</sub>, optimisation de la géométrie.

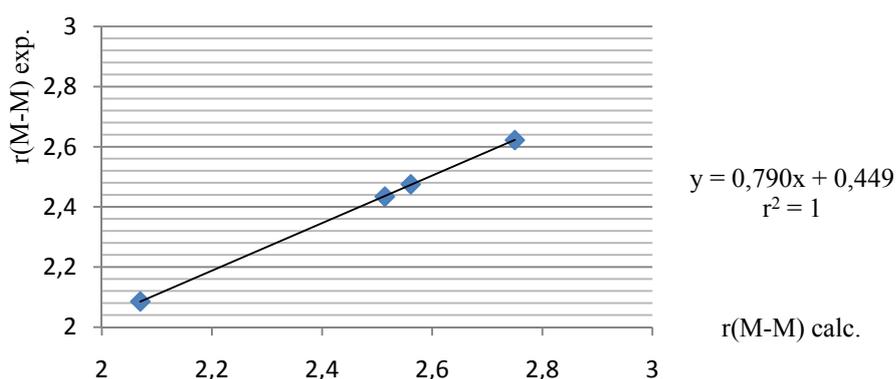
**Commentaire:** Base TZP, cœur moyen, d (Pd-Pd)<sub>exp</sub> = 2.622 Å

Notons que ce type de molécules présente une haute symétrie et appartient en l'occurrence au groupe ponctuel de symétrie  $D_{4h}$  ; ceci se justifie par le fait que dans la série des **Tableau 4a-4f** nous avons présenté une seule valeur pour les liaisons Métal-N et C-N, alors que pour les angles il y'a lieu de tenir compte de la position de N (en horizontale selon y ou en verticale selon x).

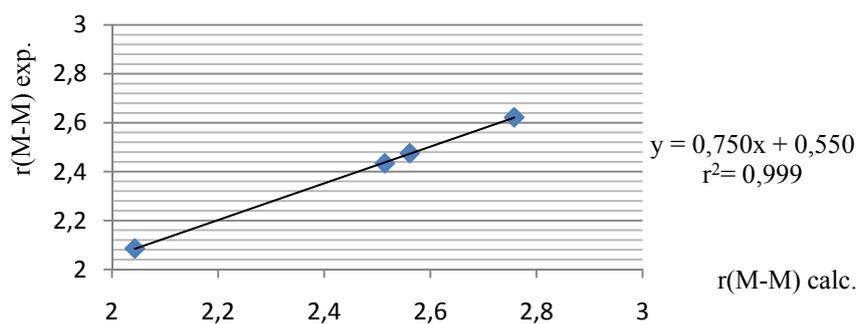
Les résultats présentés ont été obtenus sur la base des deux formalismes relativistes de type scalaire (Zora et Pauli), de quatre fonctionnelles (GGA-BP, GGA-BLYP, GGA-PBE et LDA) sur la base TZP (Triple Zéta Polarized) et avec un cœur moyen.

De façon générale, les valeurs des différents angles obtenues confirment de façon éloquente la structure régulière des espèces moléculaires, correspondant à la symétrie sus-énoncée. On constate en effet que les angles  $N_{\alpha}\text{-Pd-}N_{\beta}$  sont très proches de  $90^{\circ}$  et que les angles  $N_{\alpha}\text{-Pd-}N_{\alpha}$  avoisinent  $180^{\circ}$ .

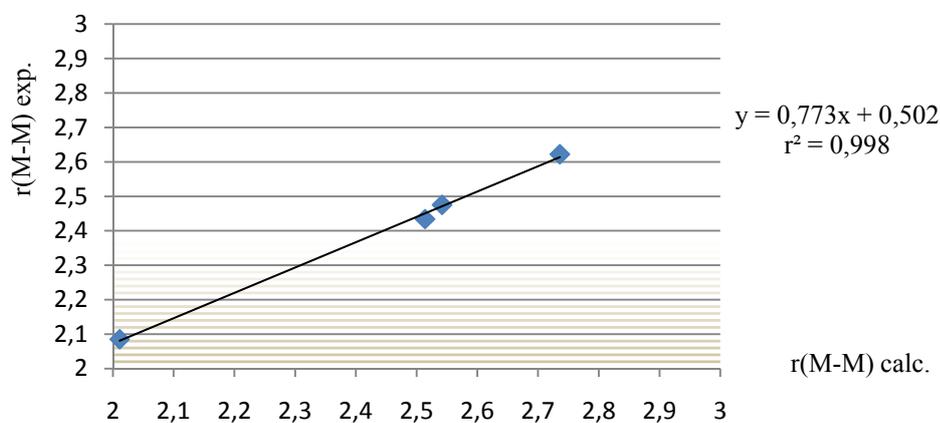
Les **figures 1.a, 1.b, 2.a et 2.b** ci-dessous représentent les courbes de corrélation dans les conditions de calcul citées. On constate que de manière générale, on obtient une très bonne correspondance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales (le coefficient de corrélation égalant pratiquement 1). Néanmoins, il semblerait que la meilleure condition d'optimisation de géométrie soit l'approche relativiste scalaire-Zora, utilisant la fonctionnelle GGA-BLYP ( $r^2=1$ )



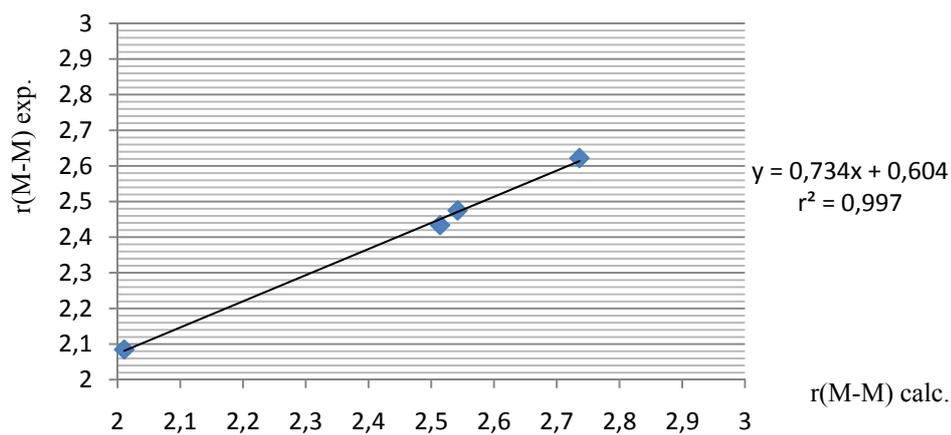
**Fig.1a:** courbe de corrélation: *Scalaire-Zora-GGA-BLYP/expérience*



**Fig.1b:** courbe de corrélation: Scalaire-Pauli-GGA-BLYP/expérience



**Fig.2a:** courbe de corrélation: Scalaire-Zora-GGA-BP/expérience



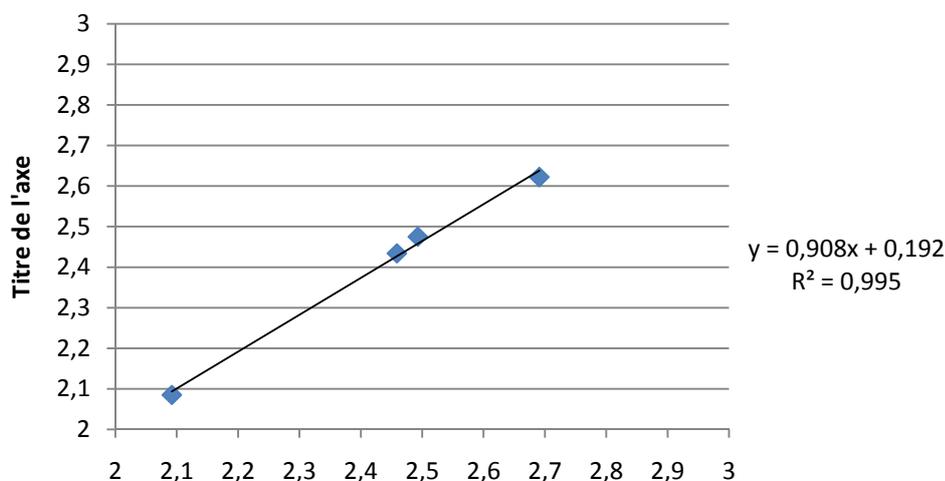
**Fig.2b:** courbe de corrélation: Scalaire-Pauli-GGA-BP/expérience

Dans le **tableau 7**, les valeurs entre parenthèses (en italique) traduisent les valeurs calculées (en Å) à l'aide de la relation de corrélation obtenue, conduisant ainsi à trois remarques essentielles :

- a- La corrélation introduite, concernant les données expérimentales améliore considérablement les résultats théoriques (les valeurs ainsi calculées avoisinent les valeurs réelles),
- b- Les résultats obtenus en scalaire-Zora en utilisant la fonctionnelle GGA-BLYP sont éloquentes,
- c- Les longueurs de liaison expérimentales hypothétiques Nb-Nb et Tc-Tc sont estimées respectivement à environ 2,20 et 2,30 Å.

	Scal.Zora GGA- BLYP	Scal.Pauli GGA- BLYP	Scal.Zora GGA-BP	Scal.Pauli GA-BP	Ref.[29]	Exp.
Nb	2.223 (2,205)	2.197 (2,198)	2.188 (2.193)	2.151 (2.183)	2.224	-
Mo	2.070 (2.084)	2.043 (2,082)	2.043 (2.081)	2.011 (2.080)	2.092	2.085
Tc	2.339 (2,297)	2.339 (2,304)	2.339 (2.310)	2.339 (2.321)	2.082	-
Ru	2.561 (2,472)	2.561 (2,471)	2.542 (2.467)	2.542 (2.470)	2.493	2.475
Rh	2.514 (2,435)	2.514 (2,436)	2.514 (2.445)	2.514 (2.450)	2.459	2.434
Pd	2.750 (2,621)	2.758 (2,618)	2.735 (2.616)	2.736 (2.612)	2.691	2.622

**Tableau 7** : Longueurs des liaisons M-M (en Å)



**Fig.3:** courbe de corrélation: calculs ref.29/expérience

La **fig.3** illustre la courbe de corrélation obtenue, concernant les longueurs de liaison M-M contenues dans la **réf.29** et dans laquelle les auteurs ont utilisé la fonctionnelle B3LYP et ont tenu compte de tous les électrons, mais dans un cadre non-relativiste. L'indice de corrélation ainsi obtenu ( $R^2=0,995$ ) est moins bon que celui que nous avons obtenu, ce qui plaide en faveur des considérations émises concernant notre approche relativiste qui, ainsi apparaît plus exacte.

### III-3- Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons procédé à l'optimisation géométrique complète de la série de composés métalliques tétra pontés de formule  $M_2(HNCHNH)_4$ , avec  $M=Nb, Mo, Tc, Ru, Rh$  et  $Pd$ , de symétrie régulière  $D_{4h}$ , en utilisant plusieurs variantes de calculs relatifs au type de formalisme relativiste (scalaire-Zora et scalaire-Pauli), au type de fonctionnelles (GGA-BP, GGA-BLYP, GGA-PBE et LDA), par le choix d'une base TZP et en considérant un cœur gelé moyen.

Les résultats obtenus d'une part confirment une géométrie très proche d'une configuration régulière de symétrie  $D_{4h}$ , et d'autre part semblent indiquer la prépondérance de l'approche relativiste scalaire-Zora, utilisant la fonctionnelle GGA-BLYP.

## Bibliographie

- [1] E. J. Baerends, D. E. Ellis et P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973).
- [2] E. J. Baerends et P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 52 (1973).
- [3] E. J. Baerends, *Ph.D Thesis*, Free University, Amsterdam, Netherlands (1973).
- [4] E. J. Baerends et P. Ros, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **12**, 169 (1978).
- [5] G. te Velde, *Amsterdam Density Functional (ADF)*, User Guide, Release 1.1.3, Department of Theoretical Chemistry, Amsterdam, Netherlands (1994).
- [6] T. Ziegler, *Chem. Rev.* **91**, 651 (1991).
- [7] T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **73**, 743 (1995).
- [8] R. G. Parr et W Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, Oxford (1989).
- [9] J. K. Labanovsky et J. W. Andzelm, *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, New York (1991).
- [10] P. Politzer et J. M. Seminario, *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*, Elsevier Ed., Amsterdam (1995).
- [11] B. B. Laird, R. B. Ross et T. Ziegler, *Chemical Applications of Density Functional Theory*, ACS Symposium Series 629, American Chemical Society, Washington DC (1996).
- [12] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [13] H. Stoll, E. Golka et H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **55**, 29 (1980).
- [14] A. Becke, *J. Chem. Phys.* **84**, 4524 (1986).
- [15] A. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [16] J. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [17] J. Perdew, *Phys. Rev. B* **34**, 7406 (1986).
- [18] P. hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [19] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [20] J. Krijn et E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS Method*, Department of Theoretical Chemistry, Amsterdam, Netherlands (1984).
- [21] E. J. Baerends, D. E. Ellis et P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973).
- [22] E. J. Baerends et P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 52 (1973).
- [23] E. J. Baerends, *Ph.D Thesis*, Free University, Amsterdam, Netherlands (1973).
- [24] V. B. Berestetskij, E. M. Lifshitz et E. M. Pitaevskij, *Relativistic Quantum Mechanics*, Pergamon Press, Oxford, New York (1971).
- [25] J. J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics*, Addison- Wesley, Redwood City,

CA (1967).

[26] R. E. Moss, *Advanced Molecular Quantum Mechanics*, Chapman and Hall, London (1973).

[27] R. Mc Weeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2nd ed., Academic Press, London, New York (1989).

[28] F. A. Cotton, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* 119(1997) 7514.

[29] J. Andrès et al., *C. R. Chimie* 8 (2005)

## **CHAPITRE IV**

### **Calcul des déplacements chimiques de RMN pour les atomes Métalliques**

#### IV-1- Introduction :

Les calculs de RMN en méthode GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbital) ont été récemment introduits dans le code ADF, puis améliorés dans les années suivantes par le groupe de recherche de l'université de Calgary au Canada. Le premier programme permettant les calculs des constantes d'écran magnétiques a été écrit en 1995 par Stephen K. Wolff et Georg Schreckenbach[1-3]

#### IV-2- Aspect théorique :

Considérons un noyau K avec un spin nucléaire  $\vec{I}_K$ , plongé dans un champ magnétique  $\vec{B}$ . Le spin est associé avec un moment magnétique  $\vec{\mu}_K$ , selon:

$$\vec{\mu}_K = \gamma_K \cdot \vec{I}_K$$

où  $\gamma_K$  représente le rapport gyromagnétique du noyau considéré. Le moment magnétique  $\vec{\mu}_K$  interagit directement avec le champ extérieur  $\vec{B}$ , conduisant à une correction d'énergie de la forme:

$$\Delta E = -\vec{\mu}_K \cdot \vec{B}$$

Si l'on considère uniquement cette contribution de la correction de l'énergie, il est évident que la spectroscopie RMN ne peut pas distinguer les noyaux dans des environnements chimiques différents.

Le phénomène des déplacements chimiques ne peut être expliqué que si l'on considère explicitement les mouvements électroniques. En particulier, il faut tenir compte du fait que le champ magnétique externe induit un courant électrique, et selon les lois de Biot et Savart [4], chaque courant génère un champ magnétique.

Comme ce champ induit est proportionnel au courant et le courant lui-même proportionnel au champ externe, le champ magnétique induit est, au premier ordre proportionnel au champ externe. Au niveau du K<sup>i</sup>ème noyau, le champ induit peut alors s'écrire:

$$\vec{B}_{\text{ind}} = -\sigma_K \cdot \vec{B}$$

où  $\sigma_K$  représente le tenseur d'écran magnétique. Notons que, puisque  $\sigma_K$

est un tenseur  $\vec{B}_{\text{ind}}$  n'est pas forcément parallèle ou antiparallèle à  $\vec{B}$ .

Le champ magnétique total sur le noyau K s'exprime ainsi par la somme des champs externe et interne:

$$\vec{B}_{\text{local}} = \vec{B} + \vec{B}_{\text{ind}}$$

La correction de l'énergie qui se traduit en fait par une levée de dégénérescence des divers niveaux d'énergie due à la présence du champ magnétique externe s'écrit alors:

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\vec{\mu}_K \cdot \vec{B}_{\text{local}} \\ &= -\vec{\mu}_K \cdot (1 - \sigma_K) \cdot \vec{B} \end{aligned}$$

Cette dernière expression est identique au terme d'écran intervenant dans l'expression de l'Hamiltonien effectif HNMR souvent utilisé en spectroscopie RMN [5]. Dans la pratique, on lui ajoute un deuxième terme décrivant les couplages des spins, lesquels sont responsables de la structure multiplet des spectres RMN.

On définit les constantes d'écran comme la trace du tenseur  $\sigma_K, \sigma_\beta$ , selon la relation :

$$\sigma_K = \frac{1}{3} \text{Tr}(\sigma_K)$$

Souvent, on exprime le déplacement chimique d'un noyau par rapport à la constante d'écran d'un noyau de référence dans une molécule donnée ; on utilise alors la relation :

$$\delta = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_K$$

Les déplacements chimiques  $\delta$  sont donnés par rapport à la constante d'écran  $\sigma_{\text{réf}}$  d'un composé de référence (par exemple, le TMS dans le cas de  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ). De plus, comme les constantes d'écran ont de faibles effets (néanmoins, elles peuvent être précisément mesurées), elles sont exprimées usuellement en unités ppm (partie par million).

Suivant les concepts de base de la physique et l'interprétation qu'il est donné de l'effet des écrans chimiques, il est évident que le tenseur d'écran constitue une propriété électronique qu'il est possible de calculer à l'aide des méthodes de la

chimie quantique. On peut noter que le tenseur d'écran constitue la propriété de "réponse" du second ordre de la molécule, vis-à-vis du champ magnétique et des moments magnétiques nucléaires, considérés comme des perturbations. De cette façon, le tenseur d'écran peut être calculé comme la dérivée seconde de l'énergie électronique, selon la formule:

$$\sigma_{K,\alpha\beta} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial B_\beta \partial \mu_{K\alpha}} \right)_{0,0}$$

En d'autres mots, la correction d'énergie donnée est considérée comme le terme quadratique du développement en série de Taylor de l'énergie par rapport à  $\vec{B}$  et  $\vec{\mu}_K$ .

$$E(\vec{B}, \vec{\mu}_K) = E(0) + \sum_\alpha \sum_\beta \left( \frac{\partial^2 E}{\partial B_\beta \partial \mu_{K\alpha}} \right) B_\beta \cdot \mu_{K\alpha} + \dots$$

Notons enfin que pour des molécules linéaires, la valeur moyenne de la constante d'écran nucléaire et celle de son anisotropie sont respectivement définies par les relations:

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_{\parallel} + 2\sigma_{\perp}) \text{ et } \Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$$

dans lesquelles  $\sigma_{\parallel}$  définit la composante parallèle et  $\sigma_{\perp}$  la composante perpendiculaire du tenseur.

Dans le cas de molécules de moindre symétrie, ces expressions se résument à:

$$\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta} + \sigma_{\gamma\gamma}) \text{ et } \Delta\sigma = \sigma_{\alpha\alpha} - \frac{1}{2}(\sigma_{\beta\beta} + \sigma_{\gamma\gamma})$$

où les trois composantes cartésiennes sont liées par la convention:

$$\sigma_{\alpha\alpha} > \sigma_{\beta\beta} > \sigma_{\gamma\gamma}$$

Signalons enfin que, selon les définitions de Fukui [6], lorsqu'un champ magnétique externe interagit avec une densité électronique, il induit un champ intrinsèque qui peut soit renforcer ce champ externe (terme paramagnétique), soit le réduire (terme diamagnétique).

### **IV-3- Les diverses méthodes de calcul des constantes d'écran de RMN :**

L'idée de l'utilisation des orbitales atomiques invariantes de jauge (GIAO) revient à London [7] qui, il y'a une cinquantaine d'années les a introduit dans l'étude du diamagnétisme moléculaire. A la fin des années 50, la méthode GIAO a été utilisée par Hameka dans les calculs SCF des constantes de déplacements chimiques pour quelques molécules diatomiques [8] et dans les années 70 par Ditchfield [9]. Malheureusement, à cause de problèmes techniques liés au traitement des intégrales de dérivation, les travaux de Ditchfield ont eu un impact limité. L'innovation par rapport à l'applicabilité a été le développement IGLO par Kutzelnigg et Schindler [10-11].

La popularité de l'approche GIAO a démarré dans les années 90, grâce aux travaux de Pulay [12]. Etant considérée comme la plus élégante voie en rapport avec le problème de jauge, elle a été adoptée par plusieurs groupes de scientifiques pour être implantée dans plusieurs codes en chimie quantique, pour le calcul des propriétés magnétiques.

Il faut également signaler le grand intérêt du calcul des propriétés magnétiques dans le cadre des méthodes de type DFT. Des résultats très prometteurs ont ainsi été obtenus [13-16], mais il est nécessaire de signaler quelques remarques. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn doivent être adaptés à la présence du champ magnétique par l'introduction de nouvelles fonctionnelles, comme l'ont montré Vignale et Rasolt [17]. Néanmoins, la plupart des implémentations ignore ce fait et traite les propriétés magnétiques par des méthodes DFT dites non couplées. Ce choix est justifié par les travaux de Lee et al. [18] qui ont montré que l'introduction du champ n'améliore pas nécessairement les résultats.

D'autre part, afin de rectifier quelques problèmes de la DFT non couplée (incomplète d'un point de vue formel) Malkin et al. ont suggéré une modification ad hoc de l'énergie à l'aide de leur modèle SOS-DFPT [19]. Cependant, on note que le traitement DFT des propriétés de RMN prend de plus en plus d'importance dans la chimie quantique.

Pour les grands systèmes moléculaires, il faut signaler l'existence de quelques développements algorithmiques concernant les calculs de RMN. L'implémentation de méthodes directes pour GIAO-SCF [20] ou IGLO [21] permettent actuellement le traitement routinier de molécules renfermant plus de 100

atomes. Grâce à l'utilisation de la théorie des groupes ponctuels de symétrie moléculaire, la méthode GIAO-MP2 [22-23] permet quant à elle de traiter des molécules ayant plus de 50 atomes décrits par plus de 600 fonctions de base.

D'autres domaines où des développements méthodologiques concernant les calculs des grandeurs magnétiques incluent les effets relativistes [24-28] qui sont importants pour les éléments lourds, les effets ro-vibrationnels [29-30] (intéressants pour améliorer l'agrément entre la théorie et l'expérience) et enfin les effets de solvant [31-33]. Ce dernier point est très important à souligner, puisque en pratique les spectres RMN sont mesurés en solution ou en phase gazeuse.

#### **IV-4- Résultats et commentaires :**

Les tableaux 1a et 1b présentent les résultats obtenus dans le cas des composés du Molybdène et du Palladium, en utilisant plusieurs variantes de calcul dans le cadre du formalisme relativiste scalaire de Pauli. Nous avons en effet considéré les quatre différentes options de cœur, trois types de base ainsi que les trois fonctionnelles les plus utilisées en ADF. Les constantes d'écran magnétique totales apparaissent comme la somme des deux termes para et diamagnétique.

La première remarque qui s'impose est que le traitement qui tient compte de tous les électrons métalliques (sans cœur) surestime largement les différents termes ( $\sigma_{para}$ ,  $\sigma_{diam}$  et  $\sigma_{tot}$ ) par rapport aux autres options de cœur ; de plus, la contribution totale présente un caractère largement paramagnétique ( $\sigma_{tot}$  positive), alors qu'elle apparaît globalement diamagnétique dans les autres cas. On notera également que la taille du cœur gelé (petit, moyen ou large) n'influe pratiquement pas sur le terme diamagnétique ; seul, le terme paramagnétique y est sensible.

Les deux bases polarisées (DZP et TZP) fournissent à quelques ppm près des résultats identiques et on note une légère fluctuation par rapport à la base non polarisée DZ due essentiellement à la contribution paramagnétique.

Il faut retenir enfin que le type de fonctionnelle utilisé dans ces calculs n'influe pas ou peu sur les résultats obtenus, les très faibles fluctuations sont encore une fois attribuables au terme paramagnétique.

Il apparaît clairement que le terme représentant la contribution paramagnétique pour la détermination des constantes d'écran pose un véritable problème, étant donné qu'il est très sensible aux divers choix contenus dans le logiciel ADF.

Le temps de calcul des grandeurs de RMN étant extrêmement long nous

avons, dans le cadre relativiste Pauli et Zora dans leurs deux approches scalaire et spin-orbite, opté par la suite pour la fonctionnelle d'échange et corrélation GGA-PB, la base TZP et un cœur moyen.

Symétrie: D <sub>4h</sub> Cœur	Base	Fonctionnelle	Constante (ppm) d'écran		
			$\sigma_{para}$	$\sigma_{diam}$	$\sigma_{tot}$
Sans	DZ	GGA-BP	-2250	14520	12720
		GGA-BLYP	-2229	14524	12295
		GGA-rev PBE	-2202	14522	12320
	DZP	GGA-BP	-2320	14523	12203
		GGA-BLYP	-2299	14528	12229
		GGA-rev PBE	-2273	14526	12253
	TZP	GGA-BP	-2326	14525	12199
		GGA-BLYP	-2312	14530	12218
		GGA-rev PBE	-2280	14528	12248
Petit	DZ	GGA-BP	-6976	4128	-2848
		GGA-BLYP	-6756	4129	-2627
		GGA-rev PBE	-6717	4129	-2588
	DZP	GGA-BP	-6319	4135	-2184
		GGA-BLYP	-6119	4137	-1982
		GGA-rev PBE	-6067	4136	-1931
	TZP	GGA-BP	-6315	4137	-2178
		GGA-BLYP	-6115	4138	-1977
		GGA-rev PBE	-6064	4137	-1927
Moyen	DZ	GGA-BP	-6626	4127	-2499
		GGA-BLYP	-6407	4127	-2280
		GGA-rev PBE	-6360	4126	-2234
	DZP	GGA-BP	-6046	4120	-1926
		GGA-BLYP	-5845	4120	-1725
		GGA-rev PBE	-5789	4120	-1669
	TZP	GGA-BP	-6054	4120	-1934
		GGA-BLYP	-5852	4120	-1732
		GGA-rev PBE	-5789	4120	-1669
Large	DZ	GGA-BP	-6626	4127	-2499
		GGA-BLYP	-6407	4127	-2280
		GGA-rev PBE	-6360	4126	-2234
	DZP	GGA-BP	-6054	4120	-1934
		GGA-BLYP	-5845	4120	-1725
		GGA-rev PBE	-5780	4120	-1660
	TZP	GGA-BP	-6054	4120	-1934
		GGA-BLYP	-5852	4120	-1732
		GGA-rev PBE	-5789	4120	-1669

**Tableau 1a** : Constantes d'écran de Mo dans la molécule Mo<sub>2</sub> (HNCHNH)<sub>4</sub>,.

**Commentaires** : Relativité scalaire, formalisme Pauli, d (Mo-Mo)<sub>exp</sub> =2,085 Å

Les résultats concernant les valeurs des constantes d'écran magnétique des six noyaux métalliques M (Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd) dans les composés  $M_2(HNCHNH)_4$ , ainsi que celles des anisotropies associées sont résumés dans le **Tableau 2**.

La première remarque qui s'impose est que les différents métaux affichent un comportement diamagnétique par rapport au champ magnétique externe appliqué ( $\sigma_{tot}$  négatif). Comme constaté précédemment, les écarts entre les résultats obtenus selon les quatre méthodes de calcul utilisées sont attribuables à la contribution paramagnétique, les termes diamagnétiques restant pratiquement inchangés ; ainsi, il apparaît de façon claire que la détermination exacte du tenseur des constantes d'écran est largement tributaire de la façon dont est traité le paramagnétisme dans la formulation de l'ADF.

La comparaison des constantes d'écran totale des différents métaux par rapport à leurs numéros atomiques ( $Z=41-46$ ) ne montre visiblement aucune tendance, sauf qu'elles semblent augmenter en valeur absolue dans l'ordre Tc(43), Ru(44), Rh(45), Mo(42), Nb(41) et Pd(46), ce qui exclut toute possibilité de corrélation reliant le nombre des électrons des métaux à leurs écrantages.

De la même manière, les anisotropies associées aux nuages électroniques entourant les atomes métalliques sont assez éparses et ne montrent cependant une forte tendance anisotropique (nuages électroniques non sphériques), sauf dans le cas du Rh.

Symétrie: D <sub>4h</sub> coeur	Base	Fonctionnelle	Constante d'écran (ppm)		
			$\sigma_{para}$	$\sigma_{diam}$	$\sigma_{tot}$
Sans	DZ	GGA-BP	-10414	16443	6029
		GGA-BLYP	-10464	16443	5979
		GGA-rev PBE	-10324	16443	6119
	DZP	GGA-BP	-10740	16429	5689
		GGA-BLYP	-10870	16429	5559
		GGA-rev PBE	-10587	16430	5843
	TZP	GGA-BP	-10739	16429	5690
		GGA-BLYP	-10877	16429	5552
		GGA-rev PBE	-10595	16430	5835
Petit	DZ	GGA-BP	-5602	4723	-879
		GGA-BLYP	-5668	4723	-945
		GGA-rev PBE	-5649	4722	-927
	DZP	GGA-BP	-5230	4713	-517
		GGA-BLYP	-5292	4712	-580
		GGA-rev PBE	-5246	4711	-535
	TZP	GGA-BP	-5234	4714	-520
		GGA-BLYP	-5297	4714	-583
		GGA-rev PBE	-5249	4713	-536
Moyen	DZ	GGA-BP	-4874	4720	-154
		GGA-BLYP	-4934	4720	-214
		GGA-rev PBE	-4952	4719	-233
	DZP	GGA-BP	-4627	4704	77
		GGA-BLYP	-4694	4704	10
		GGA-rev PBE	-4669	4704	35
	TZP	GGA-BP	-4639	4705	66
		GGA-BLYP	-4709	4704	-5
		GGA-rev PBE	-4682	4704	22
Large	DZ	GGA-BP	-4874	4720	-154
		GGA-BLYP	-4934	4720	-214
		GGA-rev PBE	-4952	4719	-233
	DZP	GGA-BP	-4627	4704	77
		GGA-BLYP	-4694	4704	10
		GGA-rev PBE	-4669	4704	35
	TZP	GGA-BP	-4639	4705	66
		GGA-BLYP	-4709	4704	-5
		GGA-rev PBE	-4682	4704	22

**Tableau 1b** : Constantes d'écran de Pd dans la molécule Pd<sub>2</sub> (HNCHNH)<sub>4</sub> .

**Commentaires:** Relativité scalaire, formalisme Pauli, d (Pd-Pd)<sub>exp</sub> =2,622 Å

Symétrie: D <sub>4h</sub>		Constante d'écran (ppm)			
		$\sigma_{para}$	$\sigma_{diam.}$	$\sigma_{tot.}$	$\Delta\sigma$
Scalaire/Zora	Nb	-4490	3980	-510	3923
	Mo	-6246	4121	-2125	3872
	Tc	-10706	4263	-6443	4067
	Ru	-8151	4406	-3745	4345
	Rh	-5073	4566	-507	755
	Pd	-4939	4707	-232	2728
Scalaire/Pauli	Nb	-4075	3980	-95	3512.328
	Mo	-5791	4121	-1670	3596.442
	Tc	-10525	4263	-6262	4026.636
	Ru	-7905	4406	-3499	4192.439
	Rh	-7751	4560	-3191	667.321
	Pd	-4639	4705	66	2584.050
Spin-Orbite/Zora	Nb	-4379	3981	-398	3869.853
	Mo	-5973	4121	-1925	3749.676
	Tc	-8357	4263	-4094	684.450
	Ru	-8103	4406	-3646	4396.668
	Rh	-7959	4552	-2899	175.941
	Pd	-4926	4708	-138	2656.018
Spin Orbite/Pauli	Nb	-4073	3980	-136	3576.090
	Mo	-5649	4121	-1568	3440.800
	Tc	-7621	4263	-3348	4979.585
	Ru	-7862	4406	-3394	4043.874
	Rh	-6897	4557	-2340	611.785
	Pd	-4627	4705	75	2552.215

**Tableau 2** : Constantes d'écran et anisotropies en méthode relativiste des composés M<sub>2</sub>(HNCHNH)<sub>4</sub>  
M (Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd).

**Commentaires** : Fonctionnelle : xc GGA-BP, Base : TZP, Cœur Moyen

#### **IV-5- Conclusion:**

Les résultats obtenus montrent de façon générale la complexité des calculs des constantes d'écran associées à des atomes lourds et moyennement dans un environnement chimique qui certainement est tributaire des ligands contenus dans les espèces moléculaires.

D'autre part, il a été constaté que contrairement à la partie diamagnétique, la contribution paramagnétique est très sensible au choix des options disponibles dans le logiciel ADF ; notre sentiment est que celle-ci doit subir des améliorations au niveau de ses fondements.

## Bibliographie

- [1] G. Schreckenbach et T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **99**, 606, (1995).
- [2] G. Schreckenbach and T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.*, **61**, 899, (1997).
- [3] S. K. Wolff and T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **109**, 895, (1998).
- [4] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Bd II, Akademie-Verlag, p.120 (1981).
- [5] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press, Oxford, (1961).
- [6] H. Fukui, *Mag. Res. Rev.*, **11**, 205, (1987).
- [7] F. London, *I. Phys. Radium* **8**, 397 (1937).
- [8] H.F. Hameka, *Mol. Phys.* **1**, 203 (1958), H.F. Hameka, *Mol. Phys.* **2**, 64 (1959).
- [9] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789 (1974).
- [10] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **19**, 193 (1980).
- [11] M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **76**, 1919 (1982).
- [12] K. Wolinsky, J.F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8251 (1990).
- [13] V.G. Malkin, O.L. Malkina, D.R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 80 (1993).
- [14] V.G. Malkin, O.L. Malkina, M.E. Casida, D.R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5898 (1994).
- [15] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **99**, 606 (1996).
- [16] G. Rauhut, S. Puyear, K. Wolinsky, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **100**, 6310 (1986).
- [17] G. Vignale, M. Rasolt, *Phys. Rev. B* **37**, 10685 (1988); G. Vignale, M. Rasolt, D.J.W. Geldart, *Adv. Quant. Chem.* **21**, 235 (1990).
- [18] J.R. Cheeseman, G.W. Trucks, T.A. Keith, M.J. Frish, *J. Chem. Phys.* **104**, 5497 (1996).
- [19] V.G. Malkin, O.L. Malkina, M.E. Casida, D.R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5898 (1994).
- [20] M. Häser, R. Ahlrichs, H.P. Baron, P. Weis, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **83**, 435 (1992).
- [21] U. Meier, C.van Wüllen, M. Schindler, *J. Comp. Chem.* **13**, 551 (1992).
- [22] M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem Phys. Lett.* **260**, 639 (1996).
- [23] M. Kollwitz, M. Häser, J. Gauss, *J. Chem Phys.* **108**, 8295 (1998).
- [24] M. Kaupp, O.L. Malkina, V.G. Malkin, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **4**, 118 (1998).

- [25] H. Nakatsuji, H. Takashima, M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 95 (1995).
- [26] V.G. Malkin, O.L. Malkina, D.R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 335 (1996).
- [27] J. Vaara, K. Ruud, O. Vahtras, H. Agren, J. Jokisaari, *J. Chem. Phys.* **109**, 1212 (1998).
- [28] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 753 (1996).
- [29] D. Sundholm, J. Gauss, A. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **105**, 11051 (1996).
- [30] Auer, J. Gauss, 117A. (2002).
- [31] D. Cremer, L. Olsson, F. Reichel, E. Kraka, *Isr. J. Chem.* **33**, 369 (1993).
- [32] K.V. Mikkelsen, P. Jorgensen, K. Ruud, T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **106**, 1170 (1997).
- [33] R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **110**, 7627 (1999).

## **CHAPITRE V**

### **Calcul des couplages Métaux - Métaux**

## V-1- Introduction :

L'implémentation 'quatre-composantes' dans le cadre de Hartree-Fock pour la détermination des couplages spin-spin a été réalisée séparément par Visscher et col.[1-2] et par Nakatsuji et col. [3-5]. Les premiers calculs de RMN en Hartree-Fock incluant les effets scalaires relativistes basés sur l'opérateur de Pauli, les effets spin-orbitale basés soit sur des considérations explicites de l'opérateur SO de Pauli soit sur l'usage des spin-orbitales ECP, ont été reportés par Nakatsuji et al. [6-7] et par Fukui et al. [8-10].

L'inconvénient principal des méthodes de type Hartree-Fock est qu'elles négligent la corrélation électronique, sachant qu'il a été démontré que celle-ci joue un rôle important dans la détermination des paramètres de RMN (en particulier les couplages spin-spin des atomes lourds).

L'approche SO du premier ordre a déjà été introduite dans le calcul des déplacements nucléaires des noyaux lourds par l'usage de simples fonctions d'onde semi-empiriques [11-12]. Pour les couplages spin-spin, les effets relativistes assimilés à des facteurs de correction ont été appliqués dans les cadres de Hartree-Fock et semi-empirique [13-14]. Une méthode 'quatre-composantes' basée sur la théorie de Hückel étendue (REX) a été développée et largement appliquée aux paramètres de RMN par Pyykkö [15].

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)[16] a été adaptée aux calculs des paramètres de RMN avec succès. Les développements méthodologiques pour les calculs relativistes de RMN sont dus en particulier à Kaupp, Malkin, Malkina et leurs équipes [17-19] (en méthode IGLO), et à Ziegler et son équipe [20-24] (méthode GIAO). Tenant compte du fait que la densité électronique, la densité de spin et la densité de courant définissent les contributions mono-électroniques magnétiques aux grandeurs  $\sigma_A$  et  $K_{A,B}$ , et que ces densités sont obtenues exactement à partir des équations de Kohn-Sham de la DFT, son application aux paramètres de RMN est théoriquement bien fondée. L'expérience des calculs a montré que la dépendance courant-densité et aussi les corrections relativistes de la fonctionnelle d'échange-corrélation ne sont pas très importantes, et des résultats raisonnables peuvent être obtenus à l'aide de l'approximation standard non-

relativiste 'densité locale' (LDA) ou de l'approximation du 'gradient généralisé' (GGA). L'introduction de la corrélation électronique dans la DFT et l'efficacité de cette méthode en regard au nombre élevé d'atomes qui peuvent être traités simultanément, ont permis indéniablement sa suprématie dans les calculs relativistes de RMN pour de grands systèmes tels que les complexes des métaux de transition.

## V-2- Cadre théorique :

La grandeur de base qui permet formellement d'accéder aux diverses propriétés des atomes et des molécules est l'énergie totale  $E$  (électronique et répulsions nucléaires) du système. Elle est facilement disponible, avec un degré d'exactitude qui dépend des approximations faites, des calculs de chimie quantique à partir du formalisme relativiste ou non-relativiste et basés sur une approche perturbée ou variée. La fonction d'onde constituée de l'ensemble des orbitales qui produit cette énergie représente la solution d'ordre zéro. Dans la pratique, elle ne contient pas initialement les effets de champs magnétiques externes ou de spins nucléaires, mais elle peut inclure des effets relativistes. Plusieurs observables, parmi lesquelles les constantes d'écran de RMN et les tenseurs de couplage spin-spin, peuvent être définis comme dérivées de l'énergie totale du système considéré.

Les éléments du tenseur de couplage nucléaire spin-spin réduit  $J_{AB}$  impliquant deux noyaux A et B s'expriment comme la dérivée seconde de l'énergie par rapport aux composantes  $\mu_{A,\alpha}$  et  $\mu_{B,\beta}$  des champs magnétiques induits par les deux noyaux A et B, tels que :

$$J_{AB,\alpha\beta} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_{A,\alpha} \partial \mu_{B,\beta}} \right)_{0,0}$$

Ainsi,  $\vec{\mu}_A$  est le moment magnétique du noyau A, relié à son moment angulaire intrinsèque  $\vec{I}_A$  par  $\vec{\mu}_A = \gamma_A \hbar \vec{I}_A$ ,  $\gamma_A$  étant le rapport gyro-magnétique du noyau.

Afin d'appliquer l'équation au calcul des couplages spin-spin de RMN, il faut tenir compte de la présence du champ magnétique externe B et des champs magnétiques dus aux spins nucléaires. Plus explicitement, dans le cadre d'un niveau théorique choisi (non-relativiste, méthode 'quatre-composantes', schéma variationnel 'deux-composantes', théorie relativiste de perturbation, ...), l'hamiltonien

$H(B, \mu_A)$  doit être formulé afin de déterminer  $H^{(1,1)}$ ,  $H^{(1,0)}$  et  $H^{(0,1)}$ .

Le champ magnétique  $B$  est généralement introduit en chimie quantique par l'intermédiaire du vecteur-potentiel correspondant  $\vec{A}$ , lequel est relié à  $\vec{B}$  par la relation  $\vec{B} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}$  et fournit ainsi une substitution minimale pour l'opérateur moment dans l'expression de l'Hamiltonien,

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p}' = \vec{p} - e \cdot \vec{A}$$

A ce niveau, le problème bien connu de l'invariance de jauge intervient puisqu'en ajoutant le gradient  $\vec{\nabla} f(\vec{r})$  de n'importe quelle fonction scalaire à  $\vec{A}$  ne change pas  $\vec{B}$ , à cause de la relation  $\vec{\nabla} \wedge \vec{\nabla} f(\vec{r}) = 0$ . Souvent,  $f$  est choisie telle que  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$  (condition de jauge de Coulomb). Il faut noter que malheureusement pour des fonctions d'onde approchées, construites sur une base finie, les grandeurs moléculaires dépendent en général du choix de l'origine de jauge [25].

Pour un dipôle nucléaire magnétique, le vecteur-potentiel est défini par :

$$\vec{A}_A^\mu = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\vec{\mu}_A \wedge \vec{r}_A}{|\vec{r}_A|^3}$$

$\vec{r}_A$  constituant le vecteur-distance par rapport au noyau A.

Le vecteur-potentiel d'un champ magnétique homogène externe s'écrit

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \cdot \vec{B} \wedge \vec{r}$$

Pour une molécule avec plusieurs atomes, il n'existe pas d'origine de jauge évidente puisque  $\vec{r}$  se réfère à un système de coordonnées arbitrairement choisi. Le problème de l'origine de jauge a déjà été discuté et pour plus de détails, il existe dans la littérature quelques références intéressantes [26-28].

### V-3- Résultats et interprétations:

Les constantes de couplage  $J$  entre deux noyaux donnés peuvent être considérées comme l'interaction entre les moments magnétiques de spin intrinsèques qui leurs sont associés et dépendent principalement de deux facteurs, à savoir les distances et les angles des liaisons et se transmettent à travers le nuage constitué par les électrons de liaison.

D'autre part, elles sont désignées par le symbole  $nJ$ ,  $n$  étant le nombre de

liaisons séparant les noyaux couplés. Ainsi, on peut distinguer les cas suivants :

Si  $n=1$ , couplage entre noyaux voisins dits « directs »

Si  $n=2$ , couplage entre noyaux dits « géminés »

Si  $n=3$ , couplage entre noyaux dits « vicinaux »

Si  $n>3$ , couplages à longues distances.

Il est évident que le couplage diminue avec la valeur de  $n$ .

Les tableaux 1a et 1b présentent les résultats principaux concernant les constantes de couplage directs métal-métal dans le cas des composés de Molybdène et du Palladium. Les deux approches relativistes scalaire-Zora et spin-orbite-Zora ont été utilisées, moyennant les trois fonctionnelles GGA-BLYP, GGA-BP et GGA-rev.PBE et en considérant les quatre types de cœur.

Le terme total  $J$  apparaît comme la contribution de trois termes principaux, à savoir les deux termes dia et para magnétique, auxquels on ajoute le terme relativiste correspondant au contact de Fermi et la contribution dipolaire du spin magnétique.

$J_{Mo-Mo}$ (HZ)		Scalaire-Zora				Spin Orbite-Zora			
Symétrie	$D_{4h}$	Sans	Petit	Moyen	Large	Sans	Petit	Moyen	Large
<b>GGA-BLYP</b>	$J_{dia}$	0.011	0.012	0.012	0.012	0.011	0.012	0.012	0.012
	$J_{para}$	-36.670	-28.437	-31.961	-31.961	-47.213	-37.158	-40.567	-40.569
	$J_{fc+sd}$	-58.146	-36.754	-140.943	-140.943	-64.740	-40.596	52.266	52.266
	$J_{total}$	-94.805	-65.179	-172.893	-172.893	-111.942	-77.743	11.708	11.708
<b>GGA-BP</b>	$J_{dia}$	0.011	0.012	0.012	0.012	0.011	0.012	0.012	0.012
	$J_{para}$	-36.121	-28.175	-31.651	-31.651	-46.828	-36.670	-77.867	-77.867
	$J_{fc+sd}$	-61.156	-38.978	97.125	97.125	-73.509	-46.947	511.974	511.974
	$J_{total}$	-97.265	-67.140	65.486	65.486	-120.325	-83.604	434.118	434.118
<b>GGA-rev PBE</b>	$J_{dia}$	0.011	0.012	0.012	0.012	0.011	0.012	0.012	0.012
	$J_{para}$	-36.028	-28.201	-31.469	-31.469	-46.662	-36.666	-66.453	-66.453
	$J_{fc+sd}$	-61.246	-39.098	96.542	96.543	-73.787	-47.286	375.923	375.923
	$J_{total}$	-97.263	-67.287	65.085	65.085	-120.438	-83.939	309.482	309.482

**Tableau 1a** : Constante de couplage spin-spin Mo-Mo dans la molécule  $Mo_2(HNCHNH)_4$ .

**Commentaires :**

- Base TZ2P, Formalisme ZORA.
- Dia : diamagnétique orbital contribution.
- Para : Paramagnétique orbital contribution.
- Fc + Sd : Fermi-Contact + Spin Dipolaire contribution.

La première remarque qui apparaît de façon évidente est que la contribution relative au terme de Fermi-Dirac et à l'interaction spin-orbite est prépondérante dans la détermination du terme total du couplage Métal-Métal, ce qui plaide en faveur de la prise en compte de l'aspect relativiste dans ce type de calculs.

$J_{Pd-Pd}$ (HZ)		Scalaire-Zora				Spin Orbite-Zora			
Symétrie	$D_{4h}$	Sans	Petit	Moyen	Large	Sans	Petit	Moyen	Large
<b>GGA-BLYP</b>	$J_{dia}$	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
	$J_{para}$	-6.865	-5.955	-5.461	-5.461	-6.430	-5.701	-5.183	-5.185
	$J_{fc+sd}$	7.401	4.117	23.878	23.878	7.674	4.275	24.158	24.158
	$J_{total}$	0.540	-1.834	18.422	18.422	1.248	-1.422	18.980	18.980
<b>GGA-BP</b>	$J_{dia}$	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
	$J_{para}$	-7.226	-6.320	-5.795	-5.795	-6.830	-6.069	-5.529	-5.529
	$J_{fc+sd}$	7.968	4.234	23.863	23.863	8.185	4.362	24.074	24.074
	$J_{total}$	0.746	-2.082	18.071	18.071	1.358	-1.703	18.550	18.550
<b>GGA-rev PBE</b>	$J_{dia}$	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
	$J_{para}$	-7.165	-6.382	-5.861	-5.861	-6.769	-6.124	-5.586	-5.586
	$J_{fc+sd}$	7.820	4.186	23.836	23.836	8.041	4.320	24.058	24.058
	$J_{total}$	0.659	-2.192	17.980	17.980	1.276	-1.799	18.476	18.476

**Tableau 1b** : Molécule  $Pd_2(HNCHNH)_4$ , constante de couplage spin-spin

**Commentaires :**

- Base TZ2P, Formalisme ZORA.
- Dia : diamagnétique orbital contribution.
- Para : Paramagnétique orbital contribution.
- Fc + Sd : Fermi-Contact + Spin Dipolaire contribution.

Le terme du à la contribution diamagnétique apparait dans tous les cas de traitement quasi nul, contrairement à la contribution paramagnétique qui renforce ainsi le champ externe appliqué (valeurs négatives), mais qui ne varie pas de façon significative selon l'option utilisée.

On notera également que les options de cœur moyen et large fournissent exactement les mêmes résultats et sont surestimés par rapport autres options.

#### **V-4- Conclusion :**

Le calcul des constantes de couplage direct Métal-Métal pour le Molybdène et le Palladium montre de façon significative la prépondérance de la contribution (Fermi-Dirac et spin orbite) dans la détermination de la valeur totale. En outre, le terme du à la contribution diamagnétique est négligeable comparativement au terme paramagnétique.

On remarque également que les options de choix du cœur fournissent des valeurs différentes (sauf pour les cœurs moyen et large qui donnent pratiquement les mêmes résultats), ce qui signifierait que ce genre de calcul y est très sensible.

Notons enfin que d'un point de vue pratique, ce type de calcul présente plusieurs difficultés liées principalement aux temps de calcul extrêmement longs et à la capacité de mémoire de l'ordinateur qui doit traiter un très grand nombre d'intégrales qui interviennent dans la détermination des constantes de couplage nucléaires spin-spin.

## Bibliographie

- [1] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. A. Jensen et J. Oddershede, *J. Comput. Chem.*, **20**, 1262 (1999).
- [2] T. Enevoldsen, L. Visscher, T. Saue, H. J. A. Jensen et J. Oddershede, *J. Chem. Phys.*, **112**, 3493 (2000).
- [3] M. Hadda, Y. Ishikawa, J. Nakatani et H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, **310**, 342 (1999).
- [4] Y. Ishikawa, J. Nakatani, M. Hadda, et H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, **283**, 119 (1998).
- [5] M. Hadda, R. Fukuda et H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, **321**, 452 (2000).
- [6] H. Nakatsuji, H. Takashima et M. Hadda, *Chem. Phys. Letters*, **233**, 95 (1995).
- [7] H. Nakatsuji, T. Nakajima, M. Hadda, H. Takashima et S. Tanaka, *Chem. Phys. Letters*, **247**, 418 (1995).
- [8] H. Fukui et T. Baba, *J. Chem. Phys.*, **108**, 3854 (1998).
- [9] H. Fukui, T. Baba et H. Inomata, *J. Chem. Phys.*, **105**, 3175 (1996).
- [10] T. Baba et H. Fukui, *J. Chem. Phys.*, **110**, 131 (1999).
- [11] I. Morishima, K. Endo et T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3356 (1973).
- [12] K. Endo, K. Yamamoto et H. Okada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3341 (1995).
- [13] P. Pyykkö, E. Pajanne et M. Inokuti, *Int. J. Quantum Chem.*, **7**, 785 (1973).
- [14] D. K. Dalling et H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4959 (1971).
- [15] P. Pyykkö, A. Görling et N. Rösch, *Mol. Phys.*, **61**, 195 (1987)
- [16] R. G. Parr et W. Yang, '*Density functional theory of atoms and molecules*', Oxford University Press, New York (1989).
- [17] V. G. Malkin, O. L. Malkina et D R. Salahub, *Chem. Phys. Letters*, **261**, 335 (1996).
- [18] O. L. Malkina, B. Schimmelpfennig, M. Kaupp, B. A. Hess, P. Chandra, U. Wahlgren et V. G. Malkin, *Chem. Phys. Letters*, **296**, 93 (1998).
- [19] M. Kaupp, V. G. Malkin et O. L. Malkina, in '*Encyclopedia of Computational Chemistry*', ed. P. v. R. Schleyer, John Wiley & Sons, Chichester, p. 1857-1866 (1998).
- [20] S. K. Wolff, T. Ziegler, E. Van Lenthe et E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **110**,

7689 (1999).

[21] J. Autschbach et T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **113**, 936 (2000).

[22] G. Schreckenbach et T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.*, **61**, 899 (1997).

[23] S. K. Wolff et T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **109**, 895 (1998).

[24] J. Autschbach et T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9410 (2000).

[25] R. McWeeny, '*Methods of molecular quantum mechanics*', 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, London (1992).

[26] T. Helgaker, M. Jaszunski et K. Ruud, *Chem. Rev.*, **99**, 293 (1999).

[27] U. Fleischer, C. Van Wüllen et W. Kutzlenigg, in '*Encyclopedia of Computational Chemistry*', ed. P. v. R. Schleyer, John Wiley & Sons, Chichester, p. 1827-1835 (1998).

[28] H. Fukui, *Nucl. Magn. Reson.* **23**, 124 (1994).

**CHAPITRE VI**  
**Conclusion générale**

## Conclusion générale :

La série de complexes iso structuraux que sont les dimères métalliques tétra pontés de formule  $M_2(HNCHNH)_4$ , avec  $M=Nb, Mo, Tc, Ru, Rh$  et  $Pd$ , différant simplement par la nature du métal et donc par le nombre des électrons disponibles pour l'établissement des liaisons métalliques M-M, dues aux recouvrements des orbitales "d" qui conduisent à des orbitales moléculaires liantes et anti liantes de types  $\sigma, \pi$  et  $\delta$  ont fait l'objet de notre étude.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons procédé au calcul théorique des déplacements chimiques de la série de métaux M et des constantes de couplage M-M observables en RMN. Pour la réalisation de cet objectif, nous avons utilisé le code ADF (*Amsterdam Density Functional*) dans sa composante relativiste, étant donné que les métaux M constituent des noyaux moyennement lourds, car correspondant aux éléments de la cinquième période du tableau périodique ( $Z=41,46$ ). Ce travail constitue certainement une contribution à l'exploitation des propriétés magnétiques de ce type de composés, puisque pour ce genre de composés, la littérature ne fournit aucune donnée expérimentale concernant le domaine de la RMN.

Sur le plan strictement théorique et afin de mieux cerner les contours de notre travail, nous avons présenté de façon assez brève la fonctionnelle de la densité, le problème de la relativité dans le cadre des calculs de chimie théorique ainsi que les propriétés magnétiques observables de RMN, en présence d'un champ magnétique externe statique ; l'aspect mathématique en rapport avec le problème de la corrélation entre valeurs calculées et observables a été également présenté.

Du point de vue pratique et dans le souci d'enrichir les bases de données géométriques pour ce type de composés, nous avons utilisé plusieurs variantes de calcul disponibles dans le code ADF pour optimiser les géométries (celles qui correspondent au minimum des énergies électroniques, selon le théorème variationnel). Les résultats sont globalement excellents, puisque les indices de corrélation obtenus sont pratiquement égaux à l'unité.

Concernant les propriétés magnétiques de RMN, nous avons procédé dans un premier temps au calcul des déplacements chimiques théoriques des métaux de notre série de composés, puis dans une deuxième étape à la détermination des constantes des couplages direct Métal-Métal. Les résultats obtenus montrent de façon évidente que les grandeurs magnétiques nucléaires sont assez sensibles au choix des différentes options de traitement utilisés dans le code ADF.

La perspective de ce travail pourrait se situer sur une extrapolation de ces résultats sur les orbitales moléculaires de ces composés et ainsi prévoir l'action d'un champ magnétique statique externe sur les nuages électroniques.

## Résumé

*La série des six complexes iso structuraux formés par une liaison Métal-Métal tétra pontée par les groupements formamidinate de formule générale  $M_2(\text{HNCHNH})_4$ , avec  $M=\text{Nb, Mo, Tc, Ru, Rh}$  et  $\text{Pd}$ , et présentant une symétrie régulière  $D_{4h}$  ont constitué l'objet de ce travail de thèse. L'intérêt de ce type de composés provient du simple fait qu'ils diffèrent uniquement par le nombre des électrons disponibles pour l'établissement des liaisons métalliques  $M-M$ , dues principalement aux recouvrements des orbitales "d" conduisant à des orbitales moléculaires liantes et anti liantes de types  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $\delta$ .*

*Nous avons utilisé le code ADF, basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité et dans un cadre relativiste pour étudier les structures des diverses espèces moléculaires en procédant à une optimisation géométrique totale, puis pour déterminer les valeurs hypothétiques relatives aux paramètres de RMN (Tenseurs des déplacements chimiques et des couplages spin-spin nucléaire).*

*On aboutit à une très bonne corrélation en ce qui concerne les valeurs des longueurs de liaison  $M-M$ ; en effet, les relations de corrélation linéaire ainsi obtenues conduisent aux mêmes valeurs expérimentales (à deux décimales près).*

*Nous avons ensuite procédé aux calculs des déplacements chimiques  $\sigma$  des divers métaux  $M$  et des constantes de couplage nucléaires spin-spin  $J$  entre les paires métalliques  $M-M$ , ces résultats restant hypothétiques dans la mesure où il n'existe aucune donnée concernant ces grandeurs dans la littérature. Nous nous sommes contentés de faire des commentaires concernant la nature du métal, les différentes composantes (para-, dia-magnétique, spin-orbite,...) et le type de formalisme relativiste ainsi que les fonctionnelles utilisées.*

**Mots-clés :** *DFT, formamidinate, déplacements chimiques, couplages spin-spin, scalaire-Zora, scalaire-pauli, anisotropies.*

## **Abstract**

The six complexes iso formed by Metal-Metal bonded by four formamidinate of general formula  $M_2(\text{HNCHNH})_4$  with  $M=\text{Nb, Mo, Tc, Ru, Rh}$  and  $\text{Pd}$ , which present a regular symmetry  $D_{4h}$ , are the aim of the present work. The interest of this type of compounds is derived from the point that they just differ by the number of free electrons to establish a metallic bond  $M-M$  due to the orbital recovery "d" which leads to linked and not linked molecular orbital  $\sigma, \pi$  et  $\delta$ .

We used the ADF code, based on the theory of functional density in a relative way to study the structure of different molecular species followed by a total geometrical optimization. Then the hypothetical values related to RMN are determined (Tenseurs of chemical shift and spin-spin coupling nucléaire).

We found a very good correlation of the values of the lengths of the bond  $M-M$ . The obtained relations of the linear correlations are the same with the experimental values within two decimal .

Then the chemical shift  $\sigma$  of different metals  $M$  and the constants of nuclear coupling spin-spin  $J$  between metals are calculated. Those results are still hypothetical because there is no theoretical data of those parameters in literature. We were limited to comment the nature of nature of the metal, the different components (para, dia-magnetic, orbital spin ...), the type of relativistic formalism and the used functional.

**Key words:** DFT, formamidinate, chemical shift, spin-spin coupling, Zora scalar, Pauli scalar, anisotropy

## ملخص

سلسلة مكونة من (06) مركبات متعددة البنية تحتوي على رابطة رباعية معدن - معدن مرتبطة بمجموعة الفورماميديئات ذات الصيغة العامة  $M_2(HNCHNH)_4$ , حيث  $M=Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd$  وقد وجد بأن هذه المركبات تملك تناظر نظامي وهو  $D_{4h}$  الذي يمثل محور الدراسة لهذه الأطروحة.

تكمن أهمية هذه المركبات في اختلافها في عدد إلكترونات الطبقة الخارجية التي تسمح لنا بتكوين الرابطة المعدنية معدن- معدن الناتجة عن تغطية المحط الذري "d" وذلك بمساهمة المحطات الطاقوية الرابطة و اللارابطة من نوع

$\sigma, \pi, \delta$ .

لهذا الغرض استعملنا البرنامج  $ADF$  الذي يركز أساسا على الكثافة الإلكترونية الوظيفية في إطارها النسبي وذلك بهدف دراسة جميع المركبات و باختلاف بنيتها الذرية و نتيجة لذلك قمنا بدراسة التحسين الهندسي و تحديد القيم الافتراضية للرنين المغناطيسي النووي سواء كانت الإزاحة الكيميائية أو التزاوج الذري لولب- لولب والنتائج المحصل عليها هي التوافق الجيد بين القيم النظرية (المحسوبة) والقيم التجريبية بالنسبة للرابطة معدن- معدن بتقريب بسيط جدا .

وفي الأخير قمنا بإجراء حسابات الإزاحة الكيميائية لمختلف المعادن وحساب قي الثوابت للتزاوج الذري لولب- لولب بين ذرات معدن- معدن لكن هذه النتائج تبقى ذات طابع نظري لعدم وجود نتائج تجريبية بالمقابل فاكثفينا بدراسة طبيعة المعادن من حيث الخاصية المغناطيسية سواء كانت ( ديا مغناطيسية , بارا مغناطيسية... ) و كذلك نوعية الحسابات النسبية واختيار القاعدة المستعملة.

**الكلمات المفتاحية:** الكثافة الإلكترونية الوظيفية, فورماميديئات, الإزاحة الكيميائية, التزاوج الذري لولب- لولب, التباين.