

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

N° ordre:.....

Série:.....

THESE

présentée devant

L'Université Mentouri Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

pour obtenir

le Grade de Docteur d'état

par

Tahar Benlecheb

En date du : Lundi 27 Novembre 2006

**Théorie quantique du magnétisme moléculaire et applications à
quelques molécules en méthode DFT.**

Devant la commission d'Examen :

MM.

N. Benali-Cherif

Professeur, C.U Khenchela,

Président

M. Bencharif

Professeur, U. Constantine,

Directeur de Thèse

A. Nait-Achour

Professeur, U.S.T.H.B Alger,

Examineur

A. Rahmouni

Professeur, U. Saida,

Examineur

K. Latrous

M. C, U. Constantine,

Examineur

Remerciements

Ce travail a été entièrement réalisé dans le cadre du Laboratoire de Chimie des Matériaux, sous la direction de Monsieur Mustapha Bencharif, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine. Nous lui devons de sincères remerciements pour tout l'intérêt qu'il a porté pour la finalisation de cette thèse, et pour l'amitié qu'il a su toujours nous manifester.

Monsieur Nouredine Benali-Cherif, Professeur à l'Université de Khenchela a bien voulu assurer la présidence du jury de thèse ; nous lui en sommes infiniment reconnaissants.

Monsieur Ali Rahmouni, Professeur à l'Université de Saida a accepté de juger notre travail ; qu'il accepte tous nos remerciements.

Nous exprimons à notre ami et collègue Monsieur Abdelmadjid Nait-Achour, Professeur à l'USTHB d'Alger notre satisfaction de le compter parmi les membres de notre jury de thèse.

Monsieur Khalil Latrous, Docteur au département de Physique de l'Université de Constantine a eu l'amabilité d'accepter de juger notre travail; ce dont nous sommes fiers.

Mes autres remerciements, et non des moindres iront à mes parents, ma femme et mes enfants, ainsi qu'à tous les membres de notre Laboratoire, et ce pour toute la sollicitude que j'ai trouvée en eux.

Enfin, il serait injuste de ne pas signaler les sentiments de sympathie et l'aide matérielle exprimés par certains collègues du Département de Chimie.

Table des matières

Introduction générale (P.1)

Chapitre I **Description des propriétés moléculaires (P.2-20)**

I.1- Introduction	P.3
I.2- Interprétation des propriétés moléculaires en technique analytique	P.3
I.3- Propriétés magnétiques	P.4
I.4- Discussion qualitative	P.6
I.5- Les constantes d'écran comme dérivées secondes de l'énergie	P.7
I.6- Expression de l'Hamiltonien moléculaire en présence de champ magnétique	P.8
I.7- Le problème de dépendance de l'origine de jauge dans le calcul des grandeurs magnétiques	P.10
I.8- Les méthodes de l'origine de jauge locale	P.11
I.9- La méthode GIAO	P.13
I.10- Les diverses méthodes de calcul des constantes d'écran de RMN	P.14
I.11- Constantes de couplage indirect spin-spin	P.16
I.12- Conclusion	P.17
Bibliographie	P.18

Chapitre II **Approche relativiste du calcul des paramètres de RMN (P.21- 33)**

II.1- Introduction	P.22
II.2- La relativité en chimie quantique	P.22
II.3- Constantes d'écrans nucléaires et couplages spin-spin	P.26
II.4- Aperçu sur les méthodes de calcul	P.31
II.5- Conclusion	P.32
Bibliographie	P.32

Chapitre III **La méthode des perturbations de HFR pour une perturbation modifiant la base LCAO au 1° et au 2° ordre (P.34-61)**

III.1- Introduction	P-35
III.2- Le formalisme de HFR	P.35
III.3- Développement en série de perturbation	P.37
III.4- Séparation des ordres	P.38
III.5- Résolution du système d'équations à l'ordre zéro	P.39
III.6- Résolution du système d'équations au 1° ordre	P.40
III.7- Résolution du système d'équations au 2° ordre	P.49
III.8- Cas particulier où la perturbation n'agit pas sur la base	P.60
III.9- Conclusion	P.61
Bibliographie	P.61

Chapitre IV

Calcul en méthode DFT des paramètres de RMN de quelques molécules simples et des composés $\text{Os}(\text{CO})_4$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_4(\text{CO})_{15}$ et $\text{Os}_5(\text{CO})_{18}$ (P.62-97)

IV.1- Introduction	P.63
IV.2- Optimisation de la géométrie moléculaire	P.64
IV.3- Fréquences de vibration et grandeurs thermodynamiques	P.75
IV.4- Calcul des paramètres de RMN	P.79
IV.4a- Quelques molécules simples	P.80
IV.4b- Composés clusters renfermant l'Osmium	P.90
IV.5- Conclusion	P.96
Bibliographie	P.96

Conclusion générale (P.98)

Acronymes fréquemment utilisés.

La compilation des références pour les fonctionnelles de densité se trouve dans: *W. Koch, M.C. Holthausen, A Chemist's guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, Weinheim 2001.*

Divers

<i>HF</i>	Hartree-Fock
<i>MP2</i>	Second-order Moller-Plesset treatment for electron correlation
<i>GIAO</i>	Gauge including (or -independent) atomic orbitals
<i>IGLO</i>	Individual (Independent) gauge for localized orbitals
<i>AO, MO</i>	Atomic orbital, molecular orbital
<i>HOMO, LUMO</i>	Highest occupied, lowest unoccupied MO
<i>NMR</i>	Nuclear magnetic resonance
<i>TMS</i>	Tetramethyl-silane
<i>OP</i>	Paramagnetic orbital (term)
<i>DS</i>	Diamagnetic shielding (term)
<i>OD</i>	Diamagnetic Orbital (term)
<i>CCSD</i>	Coupled-Cluster Singles and Doubles
<i>CCSD (T)</i>	CCSD, augmented by perturbative correction for triple excitations
<i>CI</i>	Configuration Interaction
<i>EPR</i>	Electron Paramagnetic Resonance
<i>ESR</i>	Electron Spin Resonance
<i>LCAO</i>	Linear Combination of Atomic Orbitals
<i>MCPDF</i>	Modified Coupled-Pair Functional (method)
<i>SCF</i>	Self-Consistent Field
<i>MCSCF</i>	Multi-Configurational Hartree-Fock (ab-initio) SCF
<i>SOS-DFPT</i>	Sum-Over-States Density Functional Perturbation Theory
<i>STO</i>	Slater Type Orbital
<i>GTO</i>	Gaussian Type Orbital

Density Functionals Theory (DFT)

<i>ADF</i>	Amsterdam Density Functional
<i>LDA</i>	Local density approximation
<i>GGA</i>	Generalized gradient approximation
<i>XC</i>	Exchange & correlation
<i>VWN</i>	Vosko-Wilk-Nusair LDA
<i>BP or PB86</i>	Becke 1988 Perdew 1986 non-hybrid GGA
<i>LYP</i>	Lee-Yang-Parr non-hybrid GGA
<i>PBE</i>	Perdew-Burke-Ernzerhof non-hybrid GGA
<i>PW91</i>	Perdew-Wang 1991 non-hybrid GGA
<i>B3LYP</i>	3-parameter hybrid GGA
<i>KS</i>	Kohn-Sham

Approches relativistes

<i>SO</i>	Spin-orbit or spin-orbit coupling
<i>pPSC</i>	Perturbational treatment of scalar Pauli operator
<i>vPSC</i>	Variational (frozen core) treatment of scalar Pauli operator
<i>pPSO</i>	Perturbational treatment of Pauli operator, SO only
<i>pPSCSO</i>	Perturbational treatment of Pauli operator, scalar + SO
<i>vPSCSO</i>	Idem, but variational (frozen core)
<i>DKH2</i>	Second order Douglas-Kroll-Hess transformation

<i>ZORA</i>	Zeroth-order regular approximation
<i>HDCB</i>	Hamiltonien de Dirac-Coulomb-Breit
<i>ESC</i>	Elimination of de Small Component
<i>MV</i>	Mass-Velocity
<i>DAR</i>	Darwin
<i>CPD</i>	Operator of Chang-Péllisier-Durand
<i>DK</i>	Method of Douglas-Kroll
<i>ECP</i>	Effective Core Potentials
<i>HOZ</i>	Orbital Zeeman (term)
<i>HSZ</i>	Spin Zeeman (term)
<i>HFC+HSD</i>	Fermi-Contact + Spin-Dipole (terms)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le travail présenté dans cette thèse s'articule autour de quatre chapitres.

Le **chapitre I** donne une description théorique des diverses propriétés moléculaires observables à travers l'expérience, et de façon particulière les propriétés magnétiques d'espèces moléculaires en présence d'un champ magnétique statique. Nous y développons 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. Nous présentons les particularités, liées à la présence d'un champ magnétique externe qui se traduisent par une perturbation de l'Hamiltonien électronique, et nous discuterons les problèmes particuliers d'invariance liés à cette perturbation. Une bibliographie sommaire relative au calcul des propriétés de RMN est illustrée par quelques tableaux.

Nous abordons dans le **chapitre II** un bref aperçu sur l'approche relativiste du calcul des paramètres de RMN. Il est généralement admis que pour les éléments dits lourds (à partir de la 6^e colonne du tableau périodique), l'aspect relativiste de Dirac ne peut être négligé. Nous y discuterons les particularités théoriques de la prise en compte des effets relativistes sur la détermination des grandeurs permettant le calcul des constantes d'écran et des constantes de couplage spin-spin magnétiques.

Le **chapitre III** développe, dans le cadre de la méthode des O.M de Hartree-Fock-Roothaan une méthode de perturbation originale qui tient compte de la modification de la base LCAO au premier et au second ordre de manière explicite, ce qui n'apparaît pas dans le théorie classique du formalisme de la méthode des perturbations de Mc Weeny.

Le code ADF qui est basé sur l'usage de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue de nos jours un des logiciels les plus utilisés pour des investigations dans le domaine de la physico-chimie théorique. Dans le **chapitre IV**, nous utiliserons ce code pour traiter quelques molécules simples et des composés de clusters renfermant un atome lourd (l'Osmium).

On s'intéressera dans une première étape aux problèmes d'optimisation de la géométrie moléculaire dans différentes techniques de calculs, afin d'en discuter l'efficacité.

La deuxième étape portera sur la détermination des grandeurs spectroscopiques IR, par la présentation de quelques résultats de fréquences de vibration et de grandeurs thermodynamiques.

Nous présenterons enfin dans une troisième étape les résultats des calculs des grandeurs magnétiques de RMN de ces composés ainsi optimisés afin de rester dans le cadre de l'ADF, puisqu'une autre alternative consisterait à conduire les calculs sur la base des géométries expérimentales. Ces grandeurs magnétiques portent sur les constantes d'écran nucléaires et les constantes de couplage entre deux spins nucléaires, puisqu'il faut noter que ce code ne traite pas les susceptibilités magnétiques moléculaires qui constituent de façon imagée la réaction du nuage électronique vis à vis de la perturbation due au champ externe.

L'objectif principal de notre modeste contribution consiste à étudier les diverses techniques disponibles dans le code ADF, et essentiellement d'évaluer l'aspect relativiste dans nos résultats.

Chapitre I

Description des propriétés moléculaires

- I.1- Introduction
 - I.2- Interprétation des propriétés moléculaires en technique analytique
 - I.3- Propriétés magnétiques
 - I.4- Discussion qualitative
 - I.5- Les constantes d'écran comme dérivées secondes de l'énergie
 - I.6- Expression de l'Hamiltonien moléculaire en présence de champ magnétique
 - I.7- Le problème de dépendance de l'origine de jauge dans le calcul des grandeurs magnétiques
 - I.8- Les méthodes de l'origine de jauge locale
 - I.9- La méthode GIAO
 - I.10- Les diverses méthodes de calcul des constantes d'écran de RMN
 - I.11- Constantes de couplage indirect spin-spin
 - I.12- Conclusion
- Bibliographie

I.1- Introduction

Afin de comparer les résultats fournis par les calculs de la chimie quantique avec l'expérience, il est essentiel de calculer les grandeurs qui sont directement disponibles à partir des mesures. En d'autres termes, les énergies et les fonctions d'onde obtenues à partir des solutions de l'équation (électronique) de Schrödinger ne sont pas suffisantes à cet effet; il faut donc calculer d'autres grandeurs qui caractérisent le système atomique ou moléculaire considéré. En particulier, des prédictions théoriques de la structure, des grandeurs spectroscopiques, des propriétés comme par exemple les moments dipolaires, les polarisabilités, etc. sont importantes pour établir le lien avec l'expérience.

Il est évident que les méthodes et les calculs des diverses propriétés atomiques et moléculaires requièrent des techniques qui vont au-delà des simples solutions de l'équation de Schrödinger. A coté des aspects théoriques, l'efficacité des calculs constitue en chimie quantique la question la plus importante.

Considérons une molécule dans un état électronique donné, les grandeurs intéressantes sont:

- a) les différences d'énergie, à savoir, les énergies de réaction, les énergies d'atomisation, les énergies de dissociation, les différences d'énergie entre divers isomères ou conformères,
- b) les propriétés moléculaires, telles que les structures d'équilibre, les moments dipolaires, les polarisabilités électriques, les fréquences de vibration, les susceptibilités magnétiques, les paramètres de RMN, etc...
- c) Les propriétés qui caractérisent les transitions entre différents états électroniques, parmi lesquelles on citera les énergies d'excitation électronique, les potentiels d'ionisation, les affinités électroniques, les forces des transitions photoniques, etc.

Remarquons que les propriétés de type a) requièrent des informations sur l'énergie en différents points de la surface de potentiel de Born-Oppenheimer, que celles de type b) font appel à des informations portant sur un seul état électronique en un point précis de la surface de potentiel, alors que celles de type c) nécessitent des informations sur les différents états électroniques. Notons que les propriétés de type b) et c) sont les plus compliquées et utilisent des techniques telles que la dérivation analytique et les théories des réponses.

I.2- Interprétation des propriétés moléculaires en technique analytique

Les propriétés de type b) décrivent la réponse d'un système moléculaire vis-à-vis d'une perturbation externe. Considérons par exemple une molécule plongée dans un champ électrique externe ϵ . Si l'on traite le champ comme une faible perturbation, le développement en série de Taylor constitue une bonne description, et conduit à l'expression:

$$E(\epsilon) = E(0) + \epsilon \left(\frac{\partial E}{\partial \epsilon} \right)_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right)_0 \cdot \epsilon^2 + \dots \quad (1)$$

Le terme d'ordre un de l'équation (1) (terme linéaire en ϵ) constitue la dérivée première (gradient) de l'énergie par rapport à ϵ , le terme d'ordre deux (le terme quadratique en ϵ) traduit la dérivée seconde correspondante, etc.

Il est clair que les diverses dérivées de l'énergie jouent un rôle clé dans la description des grandeurs caractérisant la réponse d'une molécule sous l'action d'une perturbation externe.

Néanmoins, pour identifier ces dérivées avec les propriétés moléculaires adéquates, il est fondamental de considérer l'aspect physique de l'interaction avec le champ externe.

Ceci étant, il apparaît que l'interaction d'ordre un avec un champ électrique externe définit le moment dipolaire moléculaire μ , que l'interaction d'ordre deux la polarisabilité moléculaire α , etc... On peut donc faire les identifications suivantes:

$$\text{Moment dipolaire : } \mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial \epsilon}\right)_0 \quad (\text{dérivée première}) \quad (2.1)$$

$$\text{Polarisabilité : } \alpha = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2}\right)_0 \quad (\text{dérivée seconde}) \quad (2.2)$$

$$\text{Hyper polarisabilité : } \beta = -\left(\frac{\partial^3 E}{\partial \epsilon^3}\right)_0 \quad (\text{dérivée troisième}) \quad (2.3)$$

Ainsi, on peut obtenir des expressions mathématiques, permettant le calcul de ces propriétés moléculaires particulières, en dérivant simplement l'énergie par rapport aux composantes du champ externe.

Cette procédure de dérivation peut être généralisée, et permet le calcul d'une large variété de propriétés moléculaires (voir **tableau 1**).

La liste du **tableau 1** inclue les propriétés électriques déjà discutées. Le plus important dans les applications chimiques est certainement les propriétés liées aux dérivées géométriques. Les dérivées premières de l'énergie par rapport aux déplacements nucléaires définissent les forces sur les noyaux, essentiels pour la détermination des points stationnaires sur la surface de potentiel de Born- Oppenheimer, et donc des structures d'équilibre et d'états de transition.

Les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées nucléaires permettent la caractérisation qualitative du spectre de vibration moléculaire dans l'approximation de l'oscillateur harmonique.

Une autre catégorie de propriétés importantes est constituée des grandeurs magnétiques, dans lesquelles intervient un champ magnétique externe. Il est certain que pour les chimistes, la connaissance des paramètres de RMN, à savoir les déplacements chimiques et les constantes de couplage spin-spin sont d'un grand intérêt.

Notons enfin que la théorie permet aussi le calcul des susceptibilités magnétiques, les constantes de rotation de spin, ainsi que les paramètres fournies par la spectroscopie ESR.

L'utilisation de cette technique en chimie quantique a démarré en 1969 avec les travaux de Pulay ⁽¹⁾ dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock. Aussitôt que son application et son adaptation pour les optimisations de géométrie et les calculs des constantes de force furent réalisées, un grand effort a été consacré à la théorie de la technique différentielle. D'importantes contributions ont été apportées par plusieurs groupes, en particulier ceux de Pople ⁽²⁾ en 1979, Schaeffer ⁽³⁾ en 1987, Handy et Barlett ⁽⁴⁻⁶⁾ en 1985.

Le **tableau 2** rassemble de façon exhaustive les diverses méthodes standard de la chimie quantique utilisant la technique des dérivées analytiques.

En outre, avec sa popularité grandissante, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) a été adaptée dans le cadre de cette technique ⁽⁷⁻¹¹⁾. Notons que les dérivées analytiques ne sont pas plus compliquées pour la DFT que pour les méthodes de type HF-SCF; néanmoins, il faut savoir que la dérivation du terme d'échange et de corrélation de l'énergie pose un problème, puisque celui-ci est calculé usuellement par le biais d'une méthode de type numérique ⁽¹²⁾.

I.3- Propriétés magnétiques

Parmi les propriétés magnétiques d'une molécule, les paramètres qui caractérisent son spectre RMN intéressent particulièrement les chimistes. Le calcul théorique des déplacements chimiques de RMN et des constantes indirectes de couplage spin-spin est d'une grande importance, surtout que l'interprétation du spectre expérimental est souvent aléatoire.

Dans le cadre de la théorie analytique, les susceptibilités magnétiques sont données par la dérivée seconde de l'énergie par rapport au champ magnétique, les déplacements chimiques de RMN par la dérivée mixte par rapport au champ et par rapport au moment magnétique nucléaire

du noyau considéré, et enfin les constantes indirectes de couplage spin-spin par la dérivée seconde par rapport aux deux spins nucléaires correspondants.

Tableau 1: Liste des propriétés moléculaires pouvant être calculées comme dérivées de l'énergie

Dérivées	Observable
$\frac{\partial E}{\partial \epsilon}$	moment dipolaire; de la même façon, les moments multipolaires, les gradients du champ électrique, etc.
$\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	polarisabilité
$\frac{\partial^3 E}{\partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta \partial \epsilon_\delta}$	premières hyperpolarisabilités
$\frac{\partial E}{\partial x_i}$	structures d'équilibre et états de transition
$\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}$	fréquences des vibrations harmoniques
$\frac{\partial^3 E}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k}$	corrections vibrationnelles des distances et des constantes de rotation
$\frac{\partial^4 E}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k \partial x_l}$	corrections anharmoniques des fréquences de vibration
$\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial \epsilon_\alpha}$	intensités IR dans l'approximation harmonique
$\frac{\partial^3 E}{\partial x_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	intensités Raman
$\frac{\partial^2 E}{\partial B_\alpha \partial B_\beta}$	susceptibilités magnétiques
$\frac{\partial^2 E}{\partial \mu_{KJ} \partial B_i}$	tenseur des constantes d'écran nucléaires; déplacements chimiques de RMN
$\frac{\partial^2 E}{\partial I_{K_i} \partial I_{L_j}}$	constantes indirectes de couplage spin-spin
$\frac{\partial^2 E}{\partial B_a \partial J_b}$	g-tenseur de rotation dans un champ magnétique
$\frac{\partial^2 E}{\partial I_{K_i} \partial B_\alpha}$	tenseur nucléaire de spin-rotation; structure fine du spectre de rotation
$\frac{\partial E}{\partial S_i}$	densité de spin, constantes hyperfines
$\frac{\partial^2 E}{\partial S_i \partial S_j}$	g-tenseur électronique

Tableau 2: Implémentation des dérivées géométriques analytiques dans les méthodes standard de chimie quantique

Dérivées premières	
HF	Pulay(1963) ⁽¹⁾
DFT	Ziegler et al. (1988), Salahub et al. (1989), Delley (1991) ^(7- 9)
MCSCF	Kato et Morokuma (1979), Goddard, Handy et Schaefer (1979) ^(13- 14)
MP2	Pople et al. (1979) ⁽²⁾
MP3	Barlett et al. (1985) ⁽¹⁵⁾
MP4(SDQ)	Gauss et Cremer (1987) ⁽¹⁶⁾
MP4	Gauss et Cremer (1988), Barlett et al. (1988) ^(17- 18)
CID, CISD	Schaefer et al., Pople et al.(1980) ^(19- 20)
CPF	Rice, Lee et Handy (1980) ⁽²¹⁾
QCISD	Gauss et Cremer (1988) ⁽²²⁾
QCISD(T)	Gauss et Cremer (1989) ⁽²³⁾
CCSD	Schaefer et al. (1987) ⁽³⁾
CCSD(T)	Scuseria (1990), Lee et Rendell (1990) ^(24- 25)
CCSDT-n	Gauss et Stanton (2000) ⁽²⁶⁾
MR-CI, MR-ACPF	Shepard et al. (1991) ⁽²⁷⁾
Dérivées secondes	
HF	Pople et al. (1979) ⁽²⁾
DFT	Handy et al. (1993), Johnson et Frisch (1994) ^(10- 11)
MCSCF	Schaefer, Handy et al. (1984) ⁽²⁸⁾
MP2	Handy et al. (1985), Barlett et al. (1986) ^(4- 6)
MP3, MP4	Gauss et Stanton (1997) ⁽²⁹⁾
CISD	Schaefer et al. (1983) ⁽³⁰⁾
CCSD	Koch, Jorgensen, Schaefer et al. (1990) ⁽³¹⁾
CCSD(T)	Gauss et Stanton (1997) ⁽²⁹⁾
CCSDT-n	Gauss et Stanton (2000) ⁽²⁶⁾
Dérivées troisièmes	
HF	Schaefer et al. (1984) ⁽³²⁾

I.4- Discussion qualitative

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

$$\mathbf{\mu}_K = \gamma_K \cdot \mathbf{I}_K \quad (3)$$

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

$$\Delta E = -\mathbf{\mu}_K \cdot \mathbf{B} \quad (4)$$

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 ⁽³³⁾, 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^{ième} noyau, le champ induit peut alors s'écrire:

$$\dot{\mathbf{B}}_{\text{ind}} = -\sigma_K \cdot \dot{\mathbf{B}} \quad (5)$$

où σ_K représente le tenseur d'écran magnétique. Notons que, puisque σ_K est un tenseur $\dot{\mathbf{B}}_{\text{ind}}$ n'est pas forcément parallèle ou antiparallèle à $\dot{\mathbf{B}}$.

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

$$\dot{\mathbf{B}}_{\text{local}} = \dot{\mathbf{B}} + \dot{\mathbf{B}}_{\text{ind}} \quad (6)$$

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:

$$\Delta E = -\dot{\boldsymbol{\mu}}_K \cdot \dot{\mathbf{B}}_{\text{local}} \quad (7.1)$$

$$= -\dot{\boldsymbol{\mu}}_K \cdot (1 - \sigma_K) \cdot \dot{\mathbf{B}} \quad (7.2)$$

Cette dernière expression est identique au terme d'écran intervenant dans l'expression de l'Hamiltonien effectif H_{NMR} souvent utilisé en spectroscopie RMN ⁽³⁴⁾. Dans la pratique, on lui ajoute un deuxième terme décrivant les couplages des spins, lesquels sont responsables de la structure multiplet des spectres RMN ⁽³⁴⁾.

Alors que l'Hamiltonien effectif RMN est souvent utilisé afin de stimuler le spectre ou de déduire les paramètres RMN à partir du spectre expérimental, la tâche dévolue à la chimie quantique se présente différemment. En effet, son objectif est de calculer les paramètres de RMN appropriés, c-a-d les tenseurs des constantes d'écran chimique et les constantes de couplage spin-spin, pour une espèce moléculaire donnée sans aucune information supplémentaire.

Pour compléter cette discussion, il faut noter que dans la plupart des cas, aussi bien les constantes d'écran isotropiques (équation (8.1)) que les déplacements chimiques relatifs (équation (8.2)) sont utilisés dans les calculs RMN.

$$s_K = \frac{1}{3} \text{Tr}(s_K) \quad (8.1)$$

$$d = s_{\text{ref}} - s_K \quad (8.2)$$

Les déplacements chimiques δ sont donnés par rapport à la constante d'écran σ_{ref} d'un composé de référence (par exemple, le TMS dans le cas de ¹H et ¹³C). 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).

I.5- Les constantes d'écran comme dérivées secondes de l'énergie

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. Partant de l'équation (7.2), il est clair 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:

$$\sigma_{K,ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial B_j \partial \mu_{Ki}} \right)_{0,0} \quad (9)$$

En d'autres mots, la correction d'énergie donnée dans l'équation (7.2) peut être considérée comme le terme quadratique du développement en série de Taylor de l'énergie par rapport à \vec{B} et $\vec{\mu}_K$.

$$E(\vec{B}, \vec{\mu}_K) = E(0) + \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 E}{\partial B_j \partial \mu_{Ki}} \right)_{0,0} \cdot B_j \cdot \mu_{Ki} + \dots \quad (10)$$

I.6- Expression de l'Hamiltonien moléculaire en présence de champ magnétique

Pour le calcul de toute propriété moléculaire, il est essentiel de définir en premier lieu l'Hamiltonien perturbé correspondant. Signalons que, contrairement à la plupart de ces propriétés, quelques difficultés apparaissent dans le cas d'un champ magnétique. En présence d'un champ magnétique externe, l'opérateur moment cinétique dans l'expression de l'Hamiltonien électronique ci-dessous:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (11)$$

sera simplement remplacé par:

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}' = \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (12)$$

Dans l'équation (12), e définit la charge élémentaire, c la vitesse de la lumière, et \mathbf{A} le potentiel vecteur qui représente avec le potentiel scalaire $\phi(\mathbf{r})$ les grandeurs fondamentales pour la description d'un champ magnétique⁽³⁴⁾.

Le champ magnétique est défini par la relation:

$$\mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A} \quad (13)$$

Par substitution, on obtient:

$$H = - \frac{\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (14)$$

Dans ce cadre, il suffit de considérer des champs magnétiques statiques de la forme:

$$B = \text{const} \quad (15)$$

qui sont convenablement décrits par le potentiel-vecteur suivant:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \wedge \mathbf{r} \quad (16)$$

Etant donné que le potentiel-vecteur donné par l'équation (16) satisfait la condition de jauge de Coulomb:

$$\nabla \cdot \dot{\mathbf{A}} = 0 \quad (17)$$

on peut réécrire l'Hamiltonien de l'équation (14) comme:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + V(\mathbf{r}) \quad (18)$$

Insérant la forme explicite du potentiel-vecteur (équation (16) dans l'équation (18)), il vient:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{ie\hbar}{2mc} \mathbf{B}(\mathbf{r} \wedge \nabla) + \frac{e^2}{8mc^2} \left[(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B})(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}) - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{r} \cdot \mathbf{B}) \right] + V(\mathbf{r}) \quad (19)$$

On obtient aisément les expressions suivantes des dérivées première et deuxième de l'Hamiltonien par rapport à B_i :

$$\frac{\partial h}{\partial B_i} = -\frac{ie\hbar}{2mc} (\mathbf{r} \wedge \nabla)_i \quad (20)$$

$$\frac{\partial^2 h}{\partial B_i \partial B_j} = \frac{e^2}{4mc^2} \left[(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}) \delta_{ij} - r_i \cdot r_j \right] \quad (21)$$

En ajoutant le potentiel-vecteur dû aux moments magnétiques des noyaux:

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{\mu}_K \wedge (\mathbf{r} - \mathbf{R}_K)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|^3} \quad (22)$$

La dérivée de h par rapport à une composante de $\mathbf{\mu}_K$ est donnée par la relation:

$$\frac{\partial h}{\partial \mu_{Kj}} = -\frac{ie\hbar}{mc} \cdot \frac{[(\mathbf{r} - \mathbf{R}_K) \wedge \nabla]_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|^3} \quad (23)$$

Pour la dérivée mixte par rapport aux composantes de \mathbf{B} et $\mathbf{\mu}_K$, on obtient:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial B_i \partial \mu_{Kj}} = \frac{e^2}{2mc^2} \cdot \frac{r_i (\mathbf{r} - \mathbf{R}_K)_j \delta_{ij} - r_j (\mathbf{r} - \mathbf{R}_K)_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|^3} \quad (24)$$

Les équations (20) et (23) montrent que les éléments matriciels de $\frac{\partial h}{\partial B_i}$ et de $\frac{\partial h}{\partial \mu_{Ki}}$ sont imaginaires purs dans le cas d'usage de fonctions de base réelles. Ceci explique la difficulté du calcul des propriétés magnétiques, étant donné qu'on est obligé de travailler avec des paramètres de fonctions d'onde complexes. En d'autres termes, dans le cas du calcul analytique, tous les éléments matriciels sont évalués dans la limite du champ nul et présentent ainsi un caractère réel, ou imaginaire pur. L'arithmétique des nombres réels est alors suffisante, puisque i peut être factorisé dans toutes les expressions imaginaires. La seule difficulté qui reste provient du fait que les matrices sont symétriques pour des perturbations "réelles":

$$\left\langle m \left| \frac{\partial h}{\partial x} \right| n \right\rangle = \left\langle n \left| \frac{\partial h}{\partial x} \right| m \right\rangle \quad (25)$$

mais sont antisymétriques pour des perturbations "imaginaires", dont le champ magnétique:

$$\left\langle m \left| \frac{\partial h}{\partial x} \right| n \right\rangle = \left\langle n \left| \frac{\partial h}{\partial x} \right| m \right\rangle^* = - \left\langle n \left| \frac{\partial h}{\partial x} \right| m \right\rangle \quad (26)$$

I.7- Le problème de dépendance de l'origine de jauge dans le calcul des grandeurs magnétiques

Le problème de l'invariance de jauge intervient par le biais du potentiel-vecteur \mathbf{A} utilisé dans la description des interactions magnétiques dans l'Hamiltonien. L'équation (13) définit le potentiel-vecteur \mathbf{A} pour le champ magnétique \mathbf{B} , mais il faut noter que le choix n'est pas unique. La raison est que l'opérateur Nabla (∇) permet d'ajouter à \mathbf{A} le gradient d'une fonction scalaire arbitraire, sans pour autant changer le champ magnétique correspondant. Pour un champ statique homogène, par exemple, le potentiel-vecteur peut être choisi sous la forme générale:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \wedge (\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) \quad (27)$$

\mathbf{R}_0 étant un paramètre arbitraire, appelé l'origine de jauge.

La liberté du choix de \mathbf{A} qui se traduit par la fixation de la jauge, n'a en principe aucune conséquence, puisque \mathbf{B} est une grandeur observable définie de façon unique. Néanmoins, ce choix de jauge introduit un paramètre arbitraire, à savoir l'origine de jauge \mathbf{R}_0 dans l'expression de l'Hamiltonien. La question que l'on doit se poser maintenant est de savoir quels sont les effets de ce paramètre arbitraire sur le calcul des propriétés magnétiques.

Les lois de la physique stipulent que les valeurs des grandeurs observables ne doivent pas dépendre du choix de la jauge ou de l'origine de jauge. Ce traitement est connu sous le nom du principe de l'invariance de jauge. Les Hamiltoniens différant uniquement en \mathbf{R}_0 décrivent le même système physique avec les mêmes propriétés physiques. Notons que l'invariance de jauge est sollicitée uniquement pour des propriétés observables, mais non pour des propriétés non observables, comme par exemple les fonctions d'onde.

On vérifie facilement (voir ref.⁴⁴) que les solutions exactes de l'équation de Schrödinger ne sont pas affectées par l'introduction de l'invariance de jauge; toutes les propriétés calculées à partir des solutions exactes sont définies de façon unique et donc indépendantes de l'origine de jauge \mathbf{R}_0 . Il faut aussi remarquer que l'invariance de jauge n'est pas nécessairement assurée pour des solutions approximatives de l'équation de Schrödinger, ce qui constitue un problème majeur pour la chimie quantique.

D'autre part, aucune des méthodes classiques quantiques ne fournit des résultats invariants de jauge pour les propriétés magnétiques. L'origine de ce défaut se situe en pratique dans la représentation limitée de la base des fonctions utilisées dans la théorie LCAO, et non dans les approximations adoptées.

Les valeurs calculées pour les propriétés magnétiques dépendent de paramètres qui peuvent être choisis de manière arbitraire. Ce qui veut dire encore que les résultats peuvent perdre leur sens, quand par exemple, les constantes d'écran calculées pour des noyaux équivalents par raison de symétrie conduisent à des valeurs différentes.

Concernant le choix de l'origine de jauge dans le calcul des grandeurs moléculaires, l'idée qui vient naturellement à l'esprit est de considérer le centre de gravité de la molécule. Evidemment, un tel choix garantit des résultats uniques, mais ne résout pas le problème fondamental qu'est le problème de jauge dans le calcul des propriétés magnétiques.

Un autre problème sérieux est constitué par la lente convergence des résultats par rapport à la dimension des bases utilisées. Il est évident que pour obtenir des résultats fiables, il est nécessaire d'utiliser une base large, et en particulier les bases standard sont insuffisantes pour la

description des propriétés magnétiques moléculaires.

Notons que pour les atomes, le centre nucléaire constitue une origine de jauge naturelle. Ce choix ne pose aucun problème à l'interaction magnétique dans une représentation finie de la base, telle que la base usuelle des fonctions gaussiennes sphériques centrées sur les noyaux et qui sont fonctions propres de l'opérateur moment angulaire:

$$\mathbf{I} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p} \quad (28)$$

Néanmoins, ce ne sera pas le cas si l'origine de jauge est déplacée et ne coïncide plus avec la position nucléaire. Le moment angulaire est alors défini par rapport au déplacement de cette origine de jauge:

$$\mathbf{I}_0 = (\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) \wedge \mathbf{p} \quad (29)$$

En appliquant cet opérateur sur une fonction de base χ_i , on a:

$$\mathbf{I}_0 \chi_i = \mathbf{I} \chi_i - (\mathbf{R}_0 \wedge \mathbf{p}) \chi_i \quad (30)$$

Le second terme de l'équation (30) constitue une simple dérivation d'une fonction gaussienne de base et conduit ainsi à des fonctions de base caractérisées par une augmentation et une diminution du nombre quantique angulaire. Une base appropriée pour la représentation de $\mathbf{I}_0 \chi_i$ doit nécessairement inclure des fonctions de moments angulaires plus élevés (la fonction p pour la fonction s, la fonction d pour la fonction p, et ainsi de suite). Une représentation correcte de ce terme nécessite une base d'OA complète qui, malheureusement n'est pas disponible. Ainsi, le déplacement de l'origine de jauge loin du noyau détériore la description des interactions magnétiques, et il est évident que cette détérioration augmente avec l'importance du déplacement.

I.8- Les méthodes de l'origine de jauge locale

Nous avons vu que pour les atomes, la position du noyau constituait la meilleure origine de jauge; cependant, une telle origine naturelle n'existe pas pour les molécules. Il est clair aussi qu'une seule origine de jauge est insuffisante pour les calculs moléculaires. La qualité de la description pour les différentes parties de la molécule dépend de leur distance par rapport à ce point. Puisqu'une seule origine de jauge est impossible à optimiser pour toutes les parties de la molécule, il en résulte une description quelque peu déséquilibrée des interactions magnétiques.

Le seul moyen d'éviter ces problèmes est d'utiliser quelque chose de plus que l'origine de jauge pour le champ magnétique externe. L'idée derrière ce concept des origines de jauge locales (ou distribuées) est simple, bien que sa réalisation technique soit plus compliquée. Afin d'introduire les origines de jauge locales, il faut en premier lieu diviser la molécule (ou pour être plus exact les fonctions d'onde moléculaires) en fragments locaux. Pour chacun de ces fragments, l'origine de jauge peut être choisie individuellement d'une manière optimale. Si les fragments locaux correspondent aux divers atomes de la molécule, les positions nucléaires, par exemple constituent un choix judicieux pour l'origine de jauge.

Pour la réalisation de ce concept d'origines locales de jauge, il est nécessaire d'introduire les transformations de jauge. Un déplacement de l'origine de jauge de \mathbf{R}_0 vers \mathbf{R}'_0 est achevé dans la description théorique par une telle transformation. Pour un système mono électronique, les équations correspondantes s'écrivent:

$$\Psi \rightarrow \Psi' = \exp(-\Lambda(\mathbf{r})) \Psi \quad (31)$$

$$H \rightarrow H' = \exp(-\Lambda(\mathbf{r})) H \exp(\Lambda(\mathbf{r})) \quad (32)$$

avec le facteur de jauge défini par:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{ie}{2\hbar c} [(\mathbf{R}'_0 - \mathbf{R}_0) \wedge \mathbf{B}]_{\mathbf{r}} \quad (33)$$

Utilisant la formule de Hausdorff, H' s'exprime par:

$$H' = H + [H, \Lambda] + \frac{1}{2} [[H, \Lambda], \Lambda] + \dots \quad (34)$$

$$H' = H - \frac{ie\hbar}{2mc} \mathbf{B} \cdot [(\mathbf{R}'_0 - \mathbf{R}_0) \wedge \nabla] + \dots \quad (35)$$

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \frac{ie\hbar}{2mc} \mathbf{B} \cdot [(\mathbf{R}'_0 - \mathbf{R}_0) \wedge \nabla] + \dots \quad (36)$$

montrant ainsi l'Hamiltonien H' avec l'origine de jauge au point \mathbf{R}'_0 , et non au point \mathbf{R}_0 .

Pour compléter ce concept, il suffit d'introduire des transformations de jauge plus générales de la forme:

$$\sum_A \exp\{\Lambda_A(\mathbf{r})\} P_A \quad (37)$$

où P_A représente un projecteur approprié sur le fragment local et $\exp\{\Lambda_A(\mathbf{r})\}$ une transformation de jauge pour l'origine choisi pour A . Notons que l'équation (37) définit une transformation de jauge valable puisque, pour la solution exacte de l'équation de Schrödinger elle laisse inchangées toutes les observables physiques. Comme il est d'usage, il est demandé au projecteur de satisfaire la condition:

$$\sum_A P_A = 1 \quad (38)$$

Il est évident que pour un système poly électronique, la transformation de jauge correspondante s'écrit:

$$\prod_i^N \exp\{\Lambda_A(\mathbf{r}_i)\} P_i^A \quad (39)$$

où i est l'indice électronique et P_i^A le projecteur correspondant.

Suivant l'équation (37), il est plus pratique de définir les fragments locaux au niveau mono électronique. Avec les orbitales atomiques et moléculaires comme blocs mono électroniques permettant la construction de la fonction d'onde totale, il apparaît naturel d'introduire des origines de jauge individuelles pour ces fonctions mono électroniques.

De nos jours, ces schémas (IGLO³⁶⁻³⁷, LORG³⁸, GIAO³⁹⁻⁴²) sont largement utilisés pour les calculs des propriétés de RMN.

Les méthodes IGLO et LORG sont basées sur les jauges individuelles pour les orbitales moléculaires. Néanmoins, comme les orbitales des méthodes de type HF sont souvent délocalisées, elles ne sont pas adaptées à une approche d'une origine de jauge locale. Il est donc obligatoire d'introduire des orbitales localisées occupées⁽³⁵⁾ et de définir des jauges individuelles pour elles. Ceci a été réalisé dans la méthode IGLO (Individual gauge for localized orbital) de Kutzelnigg et Schindler³⁶⁻³⁷ et dans la méthode LORG (Localized orbital/local origin) de Bouman et Hansen³⁸. Considérant l'usage des orbitales localisées désavantagé, il apparaît plus naturel de travailler avec les orbitales atomiques (construites localement) et de fixer pour chacune d'elles une origine de jauge individuelle. Ce choix conduit à ce qu'on appelle communément la méthode GIAO (Gauge Including Atomic Orbital), introduite par London. Dans la plupart des travaux, cette méthode constitue assurément la méthode standard du calcul des propriétés magnétiques.

I.9- La méthode GIAO

La méthode GIAO ^(39- 42) consiste à choisir des origines locales de jauge pour les orbitales atomiques ϕ_i . Ceci veut dire en particulier que les noyaux correspondants sur lesquels sont centrées les OA sont choisis comme une origine de jauge "naturelle". Dans le cadre de ce concept, la transformation de jauge s'écrit:

$$\sum_{i=1}^N \exp\{\Lambda_i(\mathbf{r})\} P_i \quad (40)$$

avec le projecteur défini par:

$$P_i = \sum_j \chi_j S_{ij}^{-1} \chi_j \quad (41)$$

et le facteur de jauge :

$$\mathbf{A}_i(\mathbf{r}) = \frac{ie}{2\hbar c} \left[(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_0) \wedge \mathbf{B} \right]_{\mathbf{r}} \quad (42)$$

où \mathbf{R}_0 est l'origine de jauge originale dans l'Hamiltonien et \mathbf{R}_i est le centre de la fonction de base ϕ_i . Il est évident que le facteur de jauge donné par l'équation (42) décrit un déplacement de l'origine de jauge de \mathbf{R}_0 à \mathbf{R}_i . Le projecteur de l'équation (41) est quelque peu plus compliqué, si l'on tient compte de la non orthogonalité des OA.

Considérons les équations qui définissent les transformations de jauge (équations 31 et 32). Ces équations expliquent une certaine liberté, si des facteurs de phase sont affectés à l'Hamiltonien ou à la fonction d'onde. Elles offrent en fait deux possibilités pour l'interprétation de la méthode GIAO. La première possibilité consiste à appliquer la transformation locale et de travailler avec un Hamiltonien modifié, tout en gardant les fonctions d'onde inchangées. La deuxième possibilité laisse l'Hamiltonien inchangé, mais introduit des facteurs de phase additionnels aux diverses fonctions d'onde. On peut en particulier introduire ces facteurs de phase dans les orbitales atomiques, et décrire la méthode GIAO telle que les calculs des propriétés magnétiques soient ainsi basés sur les fonctions de la base perturbée suivantes:

$$c_i(\mathbf{B}) = \exp \left\{ - \frac{ie}{2\hbar c} \left[\mathbf{B} \wedge (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_0) \right]_{\mathbf{r}} \right\} \cdot c_i(0) \quad (43)$$

au lieu des fonctions habituelles indépendantes du champ $\chi_i(0)$. Les fonctions dépendant du champ, données par l'équation (43) sont appelées dans la littérature Gauge-Including (-Independent) Atomic Orbitals, d'où l'acronyme GIAO. En français, la nomenclature utilisée pour ce type de fonctions est Orbitales Atomiques Invariantes de Jauge, d'où le symbole OAIJ. Notons qu'elles portent également le nom d'orbitales de London.

Cette méthode fournit une solution satisfaisante pour le problème de l'origine de jauge. La description de la méthode GIAO repose sur l'introduction d'origines de jauge locales dans les expressions des OA, fournissant ainsi des résultats uniques. Le problème de l'origine de jauge est résolu en fixant la jauge de façon optimale; ceci a pour effet d'assurer à la base une convergence rapide. Ainsi, les résultats sont indépendants de la jauge originale (caractérisée par l'origine de jauge commune \mathbf{R}_0) et dans ces conditions, il est plus approprié de parler de résultats indépendants de l'origine de jauge, dans le sens où les résultats pour les propriétés magnétiques sont indépendants de \mathbf{R}_0 .

Etant donné que les fonctions de base dépendent explicitement du champ magnétique \mathbf{B} , il apparaît évident que d'un point de vue technique, la dérivation des intégrales mono et bi électroniques non perturbées habituelles implique des termes supplémentaires. Alors que l'approche conventionnelle requiert le type d'intégrales suivantes:

$$\left(\frac{\partial \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle}{\partial B_i} \right)_{conv} = -\frac{ie\mathbf{h}}{2mc} \langle \chi_\mu | (\mathbf{r} \wedge \mathbf{\nabla})_i | \chi_\nu \rangle \quad (44.1)$$

$$\left(\frac{\partial \langle c_m | h | c_n \rangle}{\partial m_{Ki}} \right)_{conv} = -\frac{ie\mathbf{h}}{mc} \left\langle c_m \left| \frac{[(\mathbf{r} - \mathbf{R}_K) \wedge \mathbf{\nabla}]_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|^3} \right| c_n \right\rangle \quad (44.2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \langle c_m | h | c_n \rangle}{\partial B_i \partial m_{Ki}} \right)_{conv} = \frac{e^2}{2mc^2} \left\langle c_m \left| \frac{\mathbf{r}_i (\mathbf{r} - \mathbf{R}_K)_j d_{ij} - \mathbf{r}_j (\mathbf{r} - \mathbf{R}_K)_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|^3} \right| c_n \right\rangle \quad (44.3)$$

La dépendance des fonctions de base vis-à-vis de \mathbf{B} conduit aux intégrales additionnelles suivantes:

$$\left(\frac{\partial \langle c_m | h | c_n \rangle}{\partial B_i} \right)_{GIAO} = \left(\frac{\partial \langle c_m | h | c_n \rangle}{\partial B_i} \right)_{conv} + \left\langle \frac{\partial c_m}{\partial B_i} | h | c_n \right\rangle + \left\langle c_m | h | \frac{\partial c_n}{\partial B_i} \right\rangle \quad (45.1)$$

$$\left(\frac{\partial \langle c_m | h | c_n \rangle}{\partial m_{Ki}} \right)_{GIAO} = \left(\frac{\partial \langle c_m | h | c_n \rangle}{\partial m_{Ki}} \right)_{conv} \quad (45.2)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \langle c_m | h | c_n \rangle}{\partial B_i \partial m_{Ki}} \right)_{GIAO} &= \left(\frac{\partial^2 \langle c_m | h | c_n \rangle}{\partial B_i \partial m_{Ki}} \right)_{conv} - \frac{ie\mathbf{h}}{mc} \left\langle \frac{\partial c_m}{\partial B_i} \left| \frac{[(\mathbf{r} - \mathbf{R}_K) \wedge \mathbf{\nabla}]_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|^3} \right| c_n \right\rangle \\ &\quad - \frac{ie\mathbf{h}}{mc} \left\langle c_m \left| \frac{[(\mathbf{r} - \mathbf{R}_K) \wedge \mathbf{\nabla}]_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|^3} \right| \frac{\partial c_n}{\partial B_i} \right\rangle \end{aligned} \quad (45.3)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\sigma \chi_\rho \rangle}{\partial \mathbf{B}} \right)_{GIAO} &= \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial \mathbf{B}} \chi_\nu | \chi_\sigma \chi_\rho \right\rangle + \left\langle \chi_\mu \frac{\partial \chi_\nu}{\partial \mathbf{B}} | \chi_\sigma \chi_\rho \right\rangle + \\ &\quad + \left\langle \chi_\mu \chi_\nu \left| \frac{\partial \chi_\sigma}{\partial \mathbf{B}} \right| \chi_\rho \right\rangle + \left\langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\sigma \frac{\partial \chi_\rho}{\partial \mathbf{B}} \right\rangle \end{aligned} \quad (45.4)$$

Il est à noter que le calcul de ces intégrales (en particulier les intégrales de type bi électronique) ont toujours constitué le problème majeur de la méthode GIAO. Néanmoins, Pulay a montré que ces intégrales supplémentaires sont étroitement apparentées aux intégrales habituelles obtenues par dérivation géométrique et que grâce aux techniques modernes de la dérivation analytique, il est parfaitement possible de concevoir un code GIAO au niveau SCF⁽⁴²⁾.

I.10- Les diverses méthodes de calcul des constantes d'écran de RMN

Avant de discuter brièvement les méthodes de calcul des constantes d'écran chimiques, faisons quelques remarques historiques. L'idée de l'utilisation des orbitales atomiques invariants de jauge (GIAO) revient à London⁽³⁹⁾ 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 ⁽⁴⁰⁾ et dans les années 70 par Ditchfield ⁽⁴¹⁾. 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 ⁽³⁶⁻³⁷⁾. En introduisant des jauges locales pour les orbitales localisées, le problème des intégrales bi électroniques a pu être évité d'une façon élégante et les calculs NMR pour de plus grandes molécules chimiquement intéressantes sont devenus possibles. Signalons en particulier les applications numériques dans la chimie du carbocation par l'équipe de Schleyer ⁽⁴³⁾. L'approche LORG a été suggérée dans un autre contexte un peu plus tard par Bouman et Hansen ⁽³⁸⁾; cependant, il a été démontré par Kutzelnigg ⁽⁴⁴⁾ qu'elle est étroitement apparentée à IGLO.

La popularité de l'approche GIAO a démarré dans les années 90, grâce aux travaux de Pulay ⁽⁴²⁾. 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.

Le **tableau 3** contient les méthodes les plus couramment utilisées pour le calcul des grandeurs de RMN. Notons que seules les méthodes qui tiennent compte du problème de l'origine de jauge y figurent, ce qui se justifie par le fait que les autres approches sont considérées comme mal adaptées pour la plupart des applications chimiques.

Tableau 3: *Implémentations disponibles pour les calculs des déplacements chimiques de RMN*

IGLOO	Kutzelnigg et Schindler (1982) ⁽³⁷⁾
LORG	Bouman et Hansen (1985) ⁽³⁸⁾
GIAO-SCF	Ditchfield (1974), Wolinsky, Pulay et Hinton (1990) ⁽⁴¹⁻⁴²⁾
MC-IGLO	van Wüllen et Kutzelnigg (1993) ⁽⁵²⁾
GIAO-MCSCF	Ruud et al. (1994) ⁽⁴⁷⁾
GIAO-MP2	Gauss (1992) ⁽⁴⁵⁻⁴⁶⁾
GIAO-MP3	Gauss (1994) ⁽⁴⁸⁾
GIAO-MP4	Gauss et Stanton (1994, 1996) ^(48, 51)
GIAO-CCSD	Gauss et Stanton (1995) ⁽⁴⁹⁻⁵⁰⁾
GIAO-CCSD (T)	Gauss et Stanton (1996) ⁽⁵¹⁾
GIAO-CCSDT-n	Gauss et Stanton (2000) ⁽²⁶⁾
DFT-IGLO	Malkin et al. (1993) ⁽⁵⁴⁾
SOS-DFPT	Malkin (1994) ⁽⁵⁵⁾
GIAO-DFT	Schreckenbach et Ziegler (1995), Handy et al (1995), ^(56, 59) Pulay et al. (1996), Cheeseman et al. (1996) ⁽⁵⁷⁻⁵⁸⁾
SOLO	Bouman et Hansen (1990) ⁽⁵³⁾

Au niveau HF-SCF, trois variantes sont disponibles: GIAO-SCF ⁽⁴¹⁻⁴²⁾, IGLO ⁽³⁶⁻³⁷⁾ et LORG ⁽³⁸⁾ conduisant à des résultats de même qualité. D'autres méthodes plus sophistiquées introduisant la corrélation électronique dans le cadre GIAO ont été développées ^(45-51, 26). Ainsi, la méthode GIAO-MP2 fournit un large champ d'applicabilités, la méthode GIAO-CCSD(T) permet une prédiction exacte des constantes d'écran de RMN, alors que le traitement complémentaire GIAO-MCSCF s'intéresse à des cas difficiles, par l'introduction de larges effets statiques de corrélation. Parallèlement, l'approche IGLO a été généralisée aux modèles de fonctions d'onde MCSCF pour fournir la méthode MC-IGLO ⁽⁵²⁾ tandis que l'approche LORG a

été adaptée au second ordre SOLO ⁽⁵³⁾.

Naturellement, il faut signaler le grand intérêt dans le calcul des propriétés magnétiques dans le cadre des méthodes de type DFT. Des résultats très prometteurs ont ainsi été obtenus ^(54- 61), 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 ⁽⁶²⁾. 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. ⁽⁵⁹⁾ 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 ⁽⁵⁵⁾. Bien que les résultats donnent quelque justification pour cette modification empirique, il est clair qu'il n'existe pas une justification théorique rigoureuse dans l'approche de Malkin; 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 ⁽⁶³⁾ ou IGLO ⁽⁶⁴⁾ 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 ^(65- 66) permet quant à elle de traiter des molécules ayant plus de 50 atomes décrits par plus de 600 fonctions de base.

Comme les exigences CPU restent inchangées, il serait intéressant de coupler un tel développement avec d'autres idées, comme par exemple le traitement de la corrélation locale qui a été suggéré par Pulay ⁽⁶⁷⁾ et récemment développé par l'équipe de Werner ⁽⁶⁸⁾. Des tests de calcul ont démontré qu'une méthode GIAO-MP2 de type local s'avère prometteuse pour le traitement de molécules larges ⁽⁶⁹⁾.

D'autres domaines où des développements méthodologiques concernant les calculs des grandeurs magnétiques incluent les effets relativistes ^(70- 74) qui sont importants pour les éléments lourds (voir Chapitre II), les effets ro-vibrationnels ^(75- 76) (intéressants pour améliorer l'agrément entre la théorie et l'expérience) et enfin les effets de solvant ^(77- 79). Ce dernier point est très important à souligner, puisque la majorité des spectres RMN est mesurée en solution ou en phase gazeuse.

I.11- Constantes de couplage indirect spin-spin

A côté du calcul des constantes d'écran chimiques de RMN, la prédiction théorique des constantes de couplage indirect spin-spin J_{KL} entre deux noyaux K et L joue également un rôle important dans la description et l'interprétation des spectres RMN expérimentaux. Les constantes de couplage s'expriment par la dérivée seconde de l'énergie électronique par rapport aux spins des noyaux concernés.

$$J_{KL} = \frac{1}{3h} \sum_i \frac{\partial^2 E}{\partial I_{K_i} \partial I_{L_i}} \quad (46)$$

On peut aisément démontrer que dans l'équation (46), il existe quatre contributions. La première (dominante pour les couplages CC et CH) constitue le terme de contact de Fermi (FC), décrite par l'Hamiltonien perturbé suivant:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial I_{Ki}} \right)_{FC} = - \frac{2\pi e^2 g_K g_e}{3mM_p c^2} \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_K) s \quad (47.1)$$

Le second terme décrit l'interaction spin-dipole (SD):

$$\left(\frac{\partial h}{\partial I_{Ki}} \right)_{SD} = \frac{e^2 g_K g_e}{4mM_p c^2} \cdot \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_K)^2 s - 3s(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_K)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_K)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_K|^5} \quad (47.2)$$

Finalement, les troisième et quatrième termes représentent les contributions dites diamagnétiques et paramagnétiques spin-orbite (DSO et PSO), telles que:

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial I_{Ki} \partial I_{Lj}} \right)_{DSO} = \frac{e^4 g_K g_L}{8mM_p^2 c^4} \cdot \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_K)(\mathbf{r} - \mathbf{r}_L) \delta_{ij} - (\mathbf{r} - \mathbf{r}_K)_j (\mathbf{r} - \mathbf{r}_L)_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_K|^3 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_L|^3} \quad (47.3)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial I_{Ki}} \right)_{PSO} = - \frac{ie^2 \mathbf{h} g_K}{mM_p c^2} \cdot \frac{[(\mathbf{r} - \mathbf{r}_K) \wedge \dot{\mathbf{V}}]_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_K|^3} \quad (47.4)$$

Dans ces équations, s signifie l'opérateur de spin électronique, m la masse de l'électron, M_p la masse du proton, g_K le facteur g du noyau K , et g_e le facteur g de l'électron.

Bien que le calcul de J_{KL} ne soit pas gêné par le problème de jauge, il pose encore des problèmes. Les termes FC et SD représentent des opérateurs triplet (notons l'existence du spin électronique s dans les équations (47.1) et (47.2)). Le calcul de ces contributions est alors affecté par les instabilités triplet de la fonction d'onde et par conséquent, les méthodes de type HF-SCF s'avèrent inutiles dans plusieurs cas ⁽⁸⁰⁾.

D'autre part, le calcul de l'ensemble des constantes de couplage spin-spin est onéreux. Notons enfin que la convergence de la base dans le calcul du terme FC est plutôt lente ^(81- 83) comme l'exige la présence de l'opérateur delta intervenant dans son expression.

Comme les méthodes de type HF échouent dans la plupart des cas, des résultats prometteurs ont déjà été obtenus dans d'autres cadres, faisant intervenir la corrélation. Ainsi, aussi bien des techniques MCSCF ^(84- 85) que CCSD ^(86- 87) ont permis de fournir des données théoriques fiables pour ces propriétés. Malheureusement, leurs applications à de grosses molécules sont gênées par l'exigence de temps de calcul élevé.

Récemment, la méthode de la fonctionnelle de densité a été utilisée dans ce cadre. La première implémentation introduite par Malkin et al. ⁽⁸⁸⁾ ignore le terme SD qui, dans quelques cas a été prouvé important. Néanmoins, des travaux supplémentaires sont nécessaires afin de tirer des conclusions finales et pertinentes, en ce qui concerne l'applicabilité de la DFT dans le calcul des constantes de couplage spin-spin.

I.12- Conclusion

Dans cette partie de notre travail, nous avons introduit le cadre théorique pour la détermination des diverses grandeurs moléculaires susceptibles d'être mesurables. En particulier, nous nous sommes intéressés aux méthodes qui permettent la détermination des paramètres magnétiques nucléaires, et nous avons présenté les différentes approches liées au problème du choix de l'origine des coordonnées (invariance de jauge).

Le dernier point développé constitue une brève présentation bibliographique relative aux différentes méthodes et travaux réalisés dans le cadre du calcul des constantes d'écran

Bibliographie

1. P. Pulay, *Mol. Phys.* **17**, 197 (1969).
2. J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel, J.S. Binkley, *Int. J. Quantum. Chem. Symp.* **13**, 225 (1979).
3. A.C. Scheiner, G.E. Scuseria, J.E. Rice, T.J. Lee, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **87**, 5361 (1987).
4. N.C. Handy, R.D. Amos, J.F. Gaw, J.E. Rice, E.D. Simandiras, T.J. Lee, R.J. Harrison, W.D. Laidig, G.B. Fitzgerald, R.J. Barlett, in *Geometrical Derivatives of Energy Surfaces and Molecular Properties*, P. Jorgensen, J. Simons (Eds.), Reidel, Dordrecht, 1986, **p.179**.
5. N.C. Handy, R.D. Amos, J.F. Gaw, J.E. Rice, E.D. Simandiras, *Chem. Phys. Lett.* **120**, 151 (1985).
6. R.J. Harrison, G.B. Fitzgerald, W.D. Laidig, R.J. Barlett, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 291(1986).
7. L. Verluise, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **88**, 322 (1988).
8. R. Fournier, J. Andzelm, D. Salahub, *J. Chem. Phys.* **90**, 3671 (1989).
9. B. Delley, *J. Chem. Phys.* **94**, 7245 (1991).
10. N. C. Handy, D.J. Tozer, C.W. Murray, G.J. Laming, R.D. Amos, *Isr. J. Chem.* **33**, 331(1993).
11. B.G. Johnson, M.J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **100**, 7429 (1994).
12. B.G Johnson, M.J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 133 (1993).
13. S. Kato, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **65**, 19 (1979).
14. J.D. Goddard, N.C. Handy, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **71**, 1525 (1979).
15. G.B. Fitzgerald, R. Harrison, W.D. Laidig, R.J. Barlett, *J. Chem. Phys.* **82**, 4379 (1985).
16. J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **138**, 131 (1987).
17. J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 303 (1988).
18. G.W. Trucks, J.D. Watts, E.A. Salter, R.J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 490 (1988).
19. B.R. Brooks, W.D. Laidig, P. Saxe, J.D. Goddard, Y. Yamaguchi, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **72**, 4652 (1980).
20. R. Krishnan, H.B. Schlegel, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 4654 (1980).
21. J.E. Rice, T.J. Lee, N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **88**, 7011 (1988).
22. J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **150**, 280 (1988).
23. J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **163**, 549 (1989).
24. G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **94**, 442 (1991).
25. T.J. Lee, A.P. Rendell, *J. Chem. Phys.* **94**, 6229 (1991).
26. J. Gauss, J.F. Stanton, *Phys. Chem.* (2000).
27. R. Shepard, H. Lischka, P.G. Szalay, T.Kovar, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **96**, 351 (1991).
28. M.R. Hoffmann, D.J. Fox, J.F. Gaw, Y.Osamura, Y. Yamaguchi, R.S. Grev, G. Fitzgerald, H.F. Schaefer, P.J. Knowles, N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **80**, 2660 (1984).
29. J. Gauss, J.F. Stanton, *Chem. Phys. Lett.* **276**, 70 (1997).
30. D.J. Fox, Y. Osamura, M.R. Hoffmann, J.F. Gaw, G. Fitzgerald, Y. Yamaguchi, H.F. Schaefer, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 17 (1983).
31. H. Koch, H.J.Aa. Jensen, P. Jorgensen, T. Helgaker, G.E. Scuseria, H.F. Shaefer, *J. Chem. Phys.* **92**, 4924 (1990).
32. J.F. Gaw, Y. Yamaguchi, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **81**, 6395 (1984).
33. L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Bd II, Akademie-Verlag, **p.120** (1981).

34. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press, Oxford, (1961).
35. Voir par exemple, F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960); J.M. Foster, S.F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300 (1960); C. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 457 (1963).
36. W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **19**, 193 (1980).
37. M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **76**, 1919 (1982).
38. A.E Hansen, T.D. Bouman, *J. Chem. Phys.* **82**, 5035 (1985).
39. F. London, *I. Phys. Radium* **8**, 397 (1937).
40. H.F. Hameka, *Mol. Phys.* **1**, 203 (1958), H.F. Hameka, *Mol. Phys.* **2**, 64 (1959).
41. R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789 (1974).
42. K. Wolinsky, J.F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8251 (1990).
43. voir P. Buzek, P. von R. Schleyer, S. Sieber, *Chemie in unserer Zeit* **26**, 116 (1992).
44. W. Kutzelnigg, *J. Mol. Struct.(Theochem)*, **202**, 11 (1989).
45. J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **191**, 614 (1992).
46. J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **99**, 3629 (1993).
47. K. Ruud, T. Helgaker, R. Kobayashi, P. Jorgensen, K.L. Bak, H.J.Aa Jensen, *J. Chem. Phys.* **100**, 8178 (1994).
48. J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 198 (1994).
49. J. Gauss, J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **102**, 251 (1995).
50. J. Gauss, J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **103**, 3561 (1995).
51. J. Gauss, J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **104**, 2574 (1996).
52. C. Van Wüllen, W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.*, **205**, 563 (1993).
53. T.D. Bouman, A.E. Hansen, *Chem. Phys. Letters* **175**, 292 (1990).
54. V.G. Malkin, O.L. Malkina, D.R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 80 (1993).
55. V.G. Malkin, O.L. Malkina, M.E. Casida, D.R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5898 (1994).
56. G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **99**, 606 (1996).
57. G. Rauhut, S. Puyear, K. Wolinsky, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **100**, 6310 (1986).
58. J.R. Cheesman, G.W. Trucks, T.A. Keith, M.J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **104**, 5497 (1996).
59. J.R. Cheesman, G.W. Trucks, T.A. Keith, M.J. Frish, *J. Chem. Phys.* **104**, 5497 (1996).
60. L. Olsson, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **105**, 8995 (1996).
61. L. Olsson, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **100**, 16881 (1996).
62. G. Vignale, M. Rasolt, *Phys. Rev. B* **37**, 10685 (1988); G. Vignale, M. Rasolt, D.J.W. Geldart, *Adv. Quant. Chem.* **21**, 235 (1990).
63. M. Häser, R. Ahlrichs, H.P. Baron, P. Weis, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **83**, 435 (1992).
64. U. Meier, C.van Wüllen, M. Schindler, *J. Comp. Chem.* **13**, 551 (1992).
65. M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem Phys. Lett.* **260**, 639 (1996).
66. M. Kollwitz, M. Häser, J. Gauss, *J. Chem Phys.* **108**, 8295 (1998).
67. S. Saebø, P. Pulay, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **44**, 213 (1993).
68. C. Hampel, H.J. Werner, *J. Chem. Phys.* **104**, 6286 (1996); M. Schütz, G. Hetzer, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **111**, 5691 (1999).
69. 110J. Gauss, H.-J. Werner, *Phys. Chem.* (2004).
70. M. Kaupp, O.L. Malkina, V.G. Malkin, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **4**, 118 (1998).
71. H. Nakatsuji, H. Takashima, M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 95 (1995).
72. V.G. Malkin, O.L. Malkina, D.R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 335 (1996).
73. J. Vaara, K. Ruud, O. Vahtras, H. Agren, J. Jokisaari, *J. Chem. Phys.* **109**, 1212 (1998).
74. G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 753 (1996).
75. D. Sundholm, J. Gauss, A. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **105**, 11051 (1996).
76. 117A. Auer, J. Gauss, (2002).
77. D. Cremer, L. Olsson, F. Reichel, E. Kraka, *Isr. J. Chem.* **33**, 369 (1993).
78. K.V. Mikkelsen, P. Jorgensen, K. Ruud, T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **106**, 1170 (1997).

79. R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **110**, 7627 (1999).
80. J. Kowalewski, *Prog. NMR Spectr.* **11**, 1 (1977); J. Kowalewski, A. Laaksonen, in *Theoretical Models of Chemical Bonding, Part 3*, Z.B Maksic (Ed.), Springer, Berlin, p. 386, 1991
81. J. Geertsen, J. Oddershede, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **87**, 2138 (1987).
82. J. Oddershede, J. Geertsen, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **92**, 3056 (1988); J. Geertsen, J. Oddershede, G.E. Scuseria, *Magn. Reson.* **93**, 455 (1991).
83. T. Helgaker, M. Jaszunski, K. Ruud, A. Gorska, *Theor. Chem. Acta* **99**, 175 (1998).
84. O. Vahtras, H. Agren, P. Jorgensen, H.J.Aa. Jensen, S.B. Padkjaedr, T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **96**, 6120 (1992).
85. A. Barszcewicz, M. Jaszunski, K. Trela-Kamienska, T. Helgaker, P. Jorgensen, O. Vahtras, *Theor. Chem. Acta* **87**, 19 (1993); K. Ruud, T. Helgaker, P. Jorgensen, K.L. Bak, *Chem. Phys. Lett.* **226**, 1 (1994); T. Helgaker, M. Jaszunski, K. Ruud, *Mol. Phys.* **91**, 881 (1997).
86. S.A. Perera, H. Sekino, R.J. Barlett, *J. Chem. Phys.* **101**, 2186 (1994); S.A. Perera, M. Nooijen, R.J. Barlett, *J. Chem. Phys.* **104**, 3290 (1996).
87. S.A. Perera, R.J. Barlett, P.v.R. Schleyer, *J. Am.Chem. Soc.* **117**, 8476 (1995); S.A. Perera, R.J. Barlett, *J. Am.Chem. Soc.* **118**, 7849 (1996).
88. O.L. Malkina, D.R. Salahub, V.G. Malkin, *J. Chem. Phys.* **105**, 8793 (1996).

Chapitre II

Approche relativiste du calcul des paramètres de RMN

II.1- Introduction

II.2- La relativité en chimie quantique

II.3- Constantes d'écrans nucléaires et couplages spin-spin

II.4- Aperçu sur les méthodes de calcul

II.5- Conclusion

Bibliographie

II.1- Introduction

La formulation de la mécanique quantique relativiste a été introduite depuis longtemps. 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 et de la couleur et de l'inertie chimique de l'or. Une explication qualitative pour les hydrogénoides, basée sur le modèle de Bohr indique qu'une relativité

spéciale doit être considérée lorsque les vitesses ne sont plus petites, comparativement à la vitesse de la lumière. La formule de Bohr indique qu'en unités atomiques, l'électron dans l'état fondamental a une vitesse Z , Z étant la charge nucléaire (notons que la valeur de la célérité c est égale approximativement à 137 dans ces mêmes unités). Ceci illustre le fait que les électrons dans des atomes lourds peuvent atteindre une part substantielle de la vitesse de la lumière, et il est donc clair que les orbitales de coeur des atomes lourds montrent des effets relativistes importants. Il est parfois surprenant de constater que les orbitales de valence exhibent elles aussi des effets relativistes du même ordre en c^{-2} que les orbitales de coeur, ce qui implique des changements significatifs dans les propriétés chimiques des composés renfermant des éléments lourds. Ces effets relativistes des orbitales de valence sont de nos jours investis et compris. Pour les éléments de la 6^{ème} colonne du tableau périodique (Cs- Rn), les termes de correction sont si importants que la chimie quantique non-relativiste conduit à des résultats incorrects. Il est généralement admis que les calculs relativistes sont obligatoires pour de tels atomes et leurs composés. Les termes c^{-2} qui apparaissent dans la théorie relativiste comme paramètres de développement caractérisent les ordres de perturbation liés aux corrections relativistes. La limite non-relativiste est assurée pour $c \rightarrow \text{infini}$.

Les déplacements chimiques de RMN et les constantes de couplage spin-spin constituent des sondes expérimentales d'investigation très sensibles pour les structures électronique et géométrique d'un composé.

Concernant la méthodologie, les propriétés magnétiques de RMN aussi bien pour les noyaux légers que les noyaux lourds sont traitées dans le cadre des méthodes ab-initio et de la théorie de la fonctionnelle de densité de Kohn-Sham (DFT). Les méthodes de type variationnel sont les plus utilisées, bien que la possibilité de traiter la relativité comme une perturbation est fréquemment mentionnée.

Soulignons que la plupart des revues scientifiques emploient le système d'unités atomiques (unité de charge $e=1$, masse de l'électron $m=1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$, et $c \sim 137,036$). Le facteur électronique g est exactement égal à 2, comme prédit par l'équation de Dirac.

Les valeurs des déplacements chimiques et des constantes d'écran de RMN sont exprimés en ppm (10^{-6}) et les couplages spin-spin sont représentés soit par les couplages réduits notés K en unités SI ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$), soit par les constantes de couplage J en Hertz (s^{-1}).

Toute la discussion des résultats théoriques et des interprétations se réfèrent à un traitement indépendant du temps et à des molécules à couches fermées, avec des noyaux fixes.

II.2- La relativité en chimie quantique

Il existe une vaste littérature et plusieurs techniques différentes qui traitent la chimie quantique relativiste; aussi, contentons-nous d'en présenter une simple esquisse. Pour de plus amples détails, il est possible de consulter quelques livres et articles ⁽¹⁻⁴⁾.

La chimie quantique non-relativiste ordinaire conduit à résoudre l'équation polyélectronique et indépendante du temps de Schrödinger

$$H^{nrel}\Psi = E.\Psi \quad (1)$$

avec Ψ la fonction d'onde polyélectronique d'un atome ou d'une molécule renfermant des noyaux fixes, et E l'énergie totale.

$$H^{nrel} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} + \sum_i V_{Ni} + V_{ee} + V_{muc} \quad (2)$$

H^{nrel} représente l'Hamiltonien non-relativiste, composé de l'opérateur non-relativiste de l'énergie cinétique $\frac{\mathbf{p}_i^2}{2}$ pour chaque électron i , du potentiel d'attraction électron-noyaux V_{Ni}

pour chaque électron, de la répulsion coulombienne non-relativiste électron-électron V_{ee} , et du potentiel des répulsions nucléaires V_{nuc} . Le terme $\frac{\mathbf{r}}{p} = -i\mathbf{\nabla}$ constitue l'opérateur moment cinétique dans la représentation spatiale. Comme les solutions analytiques de l'équation (1) pour des systèmes à plusieurs électrons ne sont pas connues, des approximations doivent être faites. Le point de départ repose sur la séparation de cette équation en N équations effectives mono-électroniques concernant des fonctions d'onde mono-particulaires (appelées orbitales atomiques ou moléculaires).

Dans la théorie relativiste, H^{nrel} de l'équation (1) est remplacé par sa contrepartie relativiste. Tous les problèmes de la théorie mono-électronique non-relativiste sont aussi présents dans la formulation relativiste. Par conséquent, des techniques similaires sont utilisées pour trouver des solutions d'approximation, en particulier l'emploi des orbitales. Néanmoins, la chimie quantique relativiste possède des problèmes spécifiques, parmi lesquels l'absence d'un Hamiltonien poly-électronique cohérent, dérivé de l'électrodynamique quantique. Ainsi, les calculs relativistes reposent sur l'usage de l'Hamiltonien 'quatre composantes' de Dirac-Coulomb-Breit, et de quelques approximations supplémentaires

$$H^{DCB} = P^+ \left[\sum_{i=1}^N (c\mathbf{\hat{a}}_i \cdot \mathbf{p}_i + b_i c^2) + V_{Ni} + V_{ee} + \sum_{i<j}^N H_{ij}^B + V_{nuc} \right] P^+ \quad (3)$$

$\mathbf{\hat{a}}$ et β sont des matrices 4x4 introduites par Dirac afin d'obtenir une équation relativiste pour des particules de spin $-1/2$ à partir de la fonction classique relativiste de Hamilton. Dans sa représentation standard, $\mathbf{\hat{a}}$ est écrite en termes des spin-matrices très connues de Pauli \mathbf{S}_s . Le terme d'interaction de Breit H_{ij}^B constitue la correction relativiste à V_{ee} ; il contient ce qu'on appelle l'interaction magnétique et de plus explique le fait que l'interaction électron-électron n'est pas instantanée mais est transmise avec une vitesse finie. l'usage des opérateurs de projection P remédie à quelques aspects problématiques relatifs à l'opérateur de Dirac-Coulomb-Breit, en restreignant ses solutions au spectre positif de l'énergie et dont les valeurs propres sont identifiées avec les états électroniques désirés (approximation dite pas de paire ^(2, 5)). Il faut signaler que bien que H^{DCB} n'est pas vraiment un invariant de Lorentz, il constitue une excellente approximation pour la théorie complète.

La différence principale entre l'hamiltonien 'quatre composantes' relativiste et non-relativiste réside dans l'opérateur de l'énergie cinétique d'un électron, qui s'exprime par $c\mathbf{\hat{a}} \cdot \mathbf{p} + b.c^2$ dans l'équation (3) au lieu de $\frac{p^2}{2}$ dans H^{nrel} . Il y est tenu compte de l'augmentation relativiste de la masse électronique due aux grandes vitesses, il y est inclus le spin électronique et met en évidence le couplage spin-orbite. Bien que le spin électronique doit être pris en compte dans la théorie non-relativiste d'une manière ad hoc afin d'expliquer les faits expérimentaux, un couplage des degrés de liberté que sont le spin et l'orbitale intervient dans la théorie relativiste. Les calculs des propriétés de RMN reposent généralement sur l'équation indépendante du temps de Dirac

$$H^D \Psi^D = E \cdot \Psi^D \quad (4)$$

avec

$$H^D = c\mathbf{\hat{a}} \cdot \mathbf{p} + b.c^2 + V \quad (5)$$

Ψ^D constitue une orbitale relativiste 'quatre composantes'. Comme $\mathbf{\hat{a}}$ et β sont des matrices 4x4, la fonction d'onde se présente sous la forme d'un vecteur 'quatre composantes' et chacune d'elles est une fonction complexe de l'espace. Malheureusement, de tels calculs sont assez onéreux comparés à des calculs non-relativistes, et l'introduction explicite de la corrélation électronique représente une rude tâche.

Plusieurs tentatives ont été faites afin de transformer l'équation 'quatre composantes' (4) en une forme 'deux composantes', dans le but de conserver les interprétations simples et de réduire l'effort de calcul. En écrivant explicitement en termes des spin-matrices 2x2 $\hat{\mathbf{S}}_s$ de Pauli, l'équation de Dirac devient:

$$(H^D - E)\Psi^D = \begin{pmatrix} V - E & c\hat{\mathbf{S}}_s \hat{\mathbf{p}} \\ c\hat{\mathbf{S}}_s \hat{\mathbf{p}} & V - E - 2c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi \\ \varphi \end{pmatrix} = 0 \quad (6)$$

où φ et χ sont les composantes supérieure et inférieure des orbitales Ψ^D ; elles sont également appelées les grande et petite composantes, à cause du facteur $1/2c$ dans l'éq.(7), ci-dessous:

$$c = X\chi = \frac{1}{2c} k \hat{\mathbf{S}}_s \hat{\mathbf{p}} \chi \quad (7)$$

avec $k = (1 - [(V - E)/2c^2])^{-1}$, qui conduit à la relation entre ces deux composantes. Puisque φ et χ ne sont pas indépendantes entre elles, il est possible d'obtenir une équation relativiste 'deux composantes' seulement, et dont les solutions contiennent la même information que Ψ^D . Dans l'approximation dite ESC (élimination des petites composantes, Elimination of the Small Component), l'équation (7) est directement substituée dans l'équation obtenue à partir de la première colonne de la matrice dans (6) et conduit à l'Hamiltonien 'deux composantes':

$$H^{ESC} = V + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{S}}_s \hat{\mathbf{p}}) k (\hat{\mathbf{S}}_s \hat{\mathbf{p}}) \quad (8)$$

Dans le cas non-relativiste, $c \rightarrow \infty$, $k \rightarrow 1$, et avec $((\hat{\mathbf{S}}_s \hat{\mathbf{p}})^2 = \hat{\mathbf{p}}^2)$, l'Hamiltonien non-relativiste de Schrödinger se déduit de l'opérateur ESC (équation (8)):

$$H^{nrel} = V + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{S}}_s \hat{\mathbf{p}})^2 \quad (9)$$

Bien que les équations ESC paraissent très illustratives et l'Hamiltonien dépendant (à travers k) d'une énergie inconnue, elles ne sont pas donc utilisables sous la forme de cette méthode variationnelle. Afin d'aboutir à des équations 'deux composantes' indépendantes de l'énergie, on utilise la transformation de Foldy-Wouthuysen (FW) qui consiste à diagonaliser H^D , selon:

$$H^{FW} = U H^D U^{-1} \quad (10)$$

Dans le cas où H^{FW} constitue un bloc diagonal, les composantes haute et basse sont complètement découplées et on obtient l'équation 'deux composantes' désirée ainsi que la relation $c = X\chi$ qui traduit l'indépendance entre elles. La forme exacte de X et U et par conséquent celle de H^{FW} n'est pas connue; ainsi différentes approximations pour X sont obtenues dans lesquelles le non-couplage des deux composantes est réalisé pour un certain ordre en c^{-2} . Ces Hamiltoniens 'deux composantes' sont souvent dites "quasi-relativistes".

La méthode la plus simple consiste à développer l'équation (7) en série d'ordre c^{-2} , ce qui donne $X \approx c \hat{\mathbf{S}}_s \hat{\mathbf{p}} / 2c^2$. En portant ainsi la transformation (10) avec $U(X)$, on aboutit au fameux Hamiltonien de Pauli:

$$H^{Pauli} = H^{nrel} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8c^2} - \frac{(\hat{\mathbf{p}}^2 V)}{8c^2} + \frac{i}{4c^2} \hat{\mathbf{S}}_s [(\hat{\mathbf{p}} V) \wedge \hat{\mathbf{p}}] \quad (11)$$

Les 2°, 3° et 4° termes de l'équation (11) sont respectivement les termes de masse-vitesse (MV), de Darwin (DAR) et de spin-orbite (SO), et représentent les corrections d'ordre c^{-2} de

l'Hamiltonien non-relativiste. L'opérateur de Pauli possède un certain trait pathologique dû au fait qu'au voisinage des noyaux où V est très grand, $(V - E)/2c^2$ n'est pas petit et négliger ce terme dans l'équation (7) n'est pas justifié : il en résulte pour cet opérateur des singularités sévères. De plus, il n'est pas stable d'un point de vue variationnel et permet le traitement de perturbation uniquement au premier ordre. Les calculs variationnels basés sur l'opérateur de Pauli sont fréquemment menés, en utilisant des coeurs gelés et des bases minimales dans les régions du coeur pour les orbitales de valence, et dans ces circonstances l'instabilité variationnelle peut être gardée sous contrôle dans la plupart des cas.

L'approximation relativiste scalaire est obtenue en ignorant le terme Spin-Orbite (SO), ce qui conduit à un formalisme 'une composante' analogue au cas non-relativiste avec des spin-orbitales pures qui contient les effets relativistes scalaires.

Une autre alternative possible pour l'Hamiltonien de Pauli est offerte par la méthode ZORA⁽⁹⁾ (Zeroth Order Regular Approximation), dans laquelle la plupart des auteurs assimilent l'opérateur ZORA à l'opérateur CPD (Chang-Pélissier-Durand), lequel est obtenu à partir du développement à l'ordre zéro de k en puissances de $E/(2c^2 - V)$ dans l'équation (7). L'Hamiltonien ZORA 'deux composantes' qui résulte de la transformation de l'équation (10) conduit à:

$$H^{ZORA} = V + \frac{1}{2}(\mathbf{S}_s \mathbf{p})K(\mathbf{S}_s \mathbf{p}) \quad (12.a)$$

$$= V + \frac{1}{2}\mathbf{p}K\mathbf{p} + \frac{i}{2}\mathbf{S}_s [(\mathbf{p}K) \wedge \mathbf{p}] \quad (12.b)$$

avec $K = 2c^2 / (2c^2 - V)$. Notons la similitude formelle avec l'Hamiltonien ESC de l'équation (8), dans laquelle k est remplacé par K . La limite non-relativiste correspond à $K = 1$, $(\mathbf{p}K) = 0$.

Les premier et second termes dans l'équation (12.b) conduisent à H^{nrel} plus les corrections relativistes scalaires, alors que le troisième terme représente l'opérateur ZORA spin-orbite (SO). Dans le cas où V est faible ($(\mathbf{p}K) \approx (\mathbf{p}V)/2c^2$), ce dernier terme est identique au terme spin-orbite de Pauli. L'usage de la méthode ZORA dans les calculs des éléments lourds se popularise, et les résultats sont dans la plupart des cas supérieurs à ceux obtenus avec l'opérateur de Pauli. Conceptuellement, l'opérateur ZORA possède le désavantage de ne pas être invariant dans une transformation de jauge, puisque seul V mais non $(V-E)$ intervient dans son expression. Le choix standard pour le potentiel est $V(r) \rightarrow 0$ pour $r \rightarrow \infty$. Ainsi, la plupart des problèmes résultants peuvent être évités à l'aide d'une telle procédure, ou par l'utilisation des potentiels de coeur gelés ou des modèles de potentiels pour la construction de K .

Une autre façon de transformer l'Hamiltonien de Dirac sous une forme 'deux composantes' est utilisée dans la méthode de Douglas-Kroll (DK), dans laquelle U de l'équation (10) est obtenue par des transformations ultérieures qui découplent les composantes supérieure et inférieure à un certain ordre n en c^{-2} , selon:

$$U_n = \sqrt{1 + W_n^2} + W_n \quad (13)$$

avec W_n anti-hermitique. Pour U_0 , la transformation FW pour l'électron libre est utilisée. Pour les ordres supérieurs, ces équations sont résolues dans le but d'atteindre les découplages. Notons que déjà, avec U_1 la plupart des effets relativistes sont soulignés.

II.3- Constantes d'écrans nucléaires et couplages spin-spin

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 perturbative ou variationnelle. 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. Le tenseur d'écran σ_A pour un noyau A est donné par:

$$s_A = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial B \partial m_A} \right)_{0,0} \quad (14a)$$

et le tenseur de couplage nucléaire spin-spin réduit K impliquant deux noyaux A et B est obtenu à partir de:

$$K_{A,B} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mu_A \partial \mu_B} \right)_{0,0} \quad (14b)$$

Dans ces expressions, \mathbf{B} est le champ magnétique externe appliqué, et \mathbf{m}_A est le moment magnétique du noyau A, relié à son moment angulaire intrinsèque \mathbf{I}_A par $\mathbf{m}_A = g_A \mathbf{h} \mathbf{I}_A$, g_A étant le rapport gyro-magnétique du noyau. Conceptuellement, les équations (14a et 14b) servent comme points de départ dans la méthode des perturbations pour évaluer les dérivées de l'énergie, une fois que les solutions d'ordre zéro sont obtenues. Pour le couplage spin-spin, le couplage direct (à travers l'espace) entre deux noyaux ne contribue pas aux constantes de couplage pour des molécules dont les mouvements de rotation sont rapides (mesures en phase gazeuse ou en solution); c'est pour cette raison que l'on s'intéresse principalement aux couplages indirects.

Dans le cas général de deux perturbations, décrites par des paramètres \mathbf{k} et \mathbf{t} et de composantes cartésiennes k_x, k_y, k_z, t_x, t_y et t_z , la dérivée mixte seconde de l'énergie totale

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (15)$$

par rapport aux paramètres de perturbation est donnée par la théorie standard de la double perturbation par l'équation (16) ci-dessous

$$E^{(1,1)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{t}} \right)_{0,0} = \langle \Psi^{(0,0)} | H^{(1,1)} | \Psi^{(0,0)} \rangle + 2 \operatorname{Re} \langle \Psi^{(0,1)} | H^{(1,0)} | \Psi^{(0,0)} \rangle \quad (16)$$

Les indices indiquent l'ordre de perturbation par rapport à \mathbf{k} et \mathbf{t} , respectivement. Puisque \mathbf{k} et \mathbf{t} sont des vecteurs, $E^{(1,1)}$ constitue un tenseur de rang deux.

Dans le cadre de la RMN, les moments magnétiques nucléaires ou le champ magnétique externe sont directement interprétés comme des paramètres de perturbation à cause de leur petitesse relative.

Dans les expressions $H^{(1,0)} = \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{t}} \right)_0$, $\Psi^{(0,1)} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{t}} \right)_0$ représente le changement de la fonction d'onde dû à la présence de la perturbation \mathbf{t} (soit le champ magnétique externe, soit un champ magnétique provenant d'un des spins nucléaires en RMN). $\Psi^{(0,1)}$ est formellement obtenue en résolvant l'équation perturbée à l'ordre un

$$\left(H^{(0,0)} - E^{(0,0)} \right) \Psi^{(0,1)} + \left(H^{(0,1)} - E^{(0,1)} \right) \Psi^{(0,0)} = 0 \quad (17)$$

qui montre que $H^{(0,1)}$ doit être connu afin de calculer $\Psi^{(0,1)}$. En méthode DFT, des expressions

similaires impliquant une somme sur les orbitales de Kohn-Sham au lieu de la fonction d'onde polyélectronique Ψ sont utilisées pour le calcul de S_A et $K_{A,B}$.

Dans la formulation "somme sur les états", il est supposé que l'état fondamental non-perturbé $\Psi^{(0,0)}$ avec l'énergie $E^{(0,0)}$ et tous les états excités (énergies E_a et fonctions d'onde Ψ_a) correspondant à l'Hamiltonien $H^{(0,0)}$ sont connus. L'ensemble des fonctions $\Psi^{(0,0)}$ forme une base complète, dans laquelle $\Psi^{(0,1)}$ peut s'exprimer par

$$\Psi^{(0,1)} = \sum_{a \neq 0} C_a \Psi_a \quad (18)$$

avec des coefficients inconnus C_a . Après substitution dans l'équation (17) et quelques transformations, on obtient la relation

$$C_a = \sum_{a \neq 0} \frac{\langle \Psi_a | H^{(0,1)} | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_a} \quad (19)$$

et donc pour les constantes d'écran ou les couplages spin-spin

$$E^{(1,1)} = \langle \Psi_0 | H^{(1,1)} | \Psi_0 \rangle + 2 \operatorname{Re} \sum_{a \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | H^{(0,1)} | \Psi_a \rangle \langle \Psi_a | H^{(1,0)} | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_a} \quad (20)$$

Signalons que bien que l'équation (20) soit formellement correcte, les divers états excités de $H^{(1,1)}$ ne sont pas bien connus dans la pratique. En utilisant une théorie de perturbation-variation, $E^{(1,1)}$ est calculée directement à partir des solutions d'ordre zéro basées sur l'ensemble des orbitales occupées et virtuelles, considéré comme une base de fonctions mono-particulaires dans la plupart des méthodes théoriques⁽¹⁶⁾. Dans les contributions orbitales qui apparaissent dans la sommation sur les orbitales virtuelles de l'équation (20), il est plus pratique de remplacer les termes $(E_0 - E_a)$ par les différences d'énergies occupées et virtuelles $(e_i - e_a)$. Néanmoins, ces contributions orbitales tiennent également compte d'un possible changement au premier ordre du potentiel dû à la perturbation. En négligeant tout changement du potentiel V , on obtient des équations dites non-couplées, plus faciles à résoudre.

Une fois les solutions d'ordre zéro connues et les opérateurs de perturbation par rapport à m_A et B formulés, S_A et $K_{A,B}$ peuvent être calculés à partir de l'équation (20) et sur la base d'approximations de calcul.

Dans le cas relativiste de systèmes comportant des noyaux lourds, E , Ψ et les opérateurs de perturbation se réfèrent au traitement relativiste d'ordre zéro. Si la relativité est traitée elle-même comme une perturbation, on aboutit à des expressions d'ordre deux et trois pour S_A et $K_{A,B}$. Dans ces conditions, la relativité peut être conceptuellement considérée comme une perturbation pour les expressions non-relativistes initiales, données par les équations (14a) et (14b).

Afin d'appliquer l'équation (20) au calcul des constantes d'écran ou des couplage 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 $H(B, m_A)$ 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 \mathbf{A} , lequel est relié à \mathbf{B} par la relation $\mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A}$ et fournit ainsi une substitution minimale pour l'opérateur moment dans l'expression de l'Hamiltonien,

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} - e \cdot \mathbf{A} \quad (21)$$

A ce niveau, le problème bien connu de l'invariance de jauge intervient puisqu'en ajoutant le gradient $\nabla f(\mathbf{r})$ de n'importe quelle fonction scalaire à \mathbf{A} ne change pas \mathbf{B} , à cause de la relation $\nabla \wedge \nabla f(\mathbf{r}) = 0$. Souvent, f est choisie telle que $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ (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 ⁽⁷⁾.

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

$$\mathbf{A}_A^m = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\mathbf{m}_A \wedge \mathbf{r}_A}{|\mathbf{r}_A|^3} \quad (22)$$

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

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

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \cdot \mathbf{B} \wedge \mathbf{r} \quad (23)$$

Pour une molécule avec plusieurs atomes, il n'existe pas d'origine de jauge évidente puisque \mathbf{r} se réfère à un système de coordonnées arbitrairement choisi. Le problème de l'origine de jauge a déjà été discuté (chapitre 1 de cette thèse) et pour plus de détails, il existe dans la littérature quelques références intéressantes ⁽⁸⁻¹⁰⁾.

En substituant (21) dans l'hamiltonien mono-électronique non-relativiste (9), il vient

$$H_{nrel}^{mag} = \frac{1}{2} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + i \mathbf{S}_s \cdot [\mathbf{p} \wedge \mathbf{A} + \mathbf{A} \wedge \mathbf{p}]) \quad (24)$$

Les expressions linéaires en \mathbf{A} sont appelées termes paramagnétiques, alors que celles proportionnelles à \mathbf{A}^2 sont dites diamagnétiques. Le troisième terme de cette équation décrit l'interaction du spin électronique avec un champ magnétique. Dans le cas ZORA ^(11,12) ou ESC ⁽¹³⁾, des opérateurs magnétiques similaires sont obtenus, contenant les corrections relativistes dues à la présence de \mathbf{K} ou \mathbf{k} . Concernant les termes magnétiques provenant des transformations du second ordre de type DK et utilisant l'hamiltonien de Pauli, il est possible de consulter quelques références ^(14,15).

La substitution de l'expression (21) dans celle de l'opérateur mono-électronique de Dirac (5) conduit au terme paramagnétique

$$H_D^{mag} = c \mathbf{a} \cdot \mathbf{A} \quad (25)$$

Par dérivation de $H_D^{mag}(\mathbf{B}, \mathbf{m}_A)$ par rapport à \mathbf{B} et $(\mathbf{m}_A$ et $\mathbf{m}_B)$, il est possible d'aboutir aux différents termes $H^{(1,1)}$, $H^{(0,1)}$ et $H^{(1,0)}$ dans le cadre non-relativiste ou relativiste. Le cas non-relativiste fournit

$$H_{nrel}^{mag}(\mathbf{B}, \mathbf{m}) = \frac{1}{2} \mathbf{A}^2 + H^{OZ} + H^{SZ} + H^{OP} + H^{DS} + H^{FC} + H^{SD} + H^{OD} \quad (26)$$

avec,

$$H^{OZ} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} \wedge \mathbf{p}) \quad (27a)$$

$$H^{SZ} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_s \quad (27b)$$

$$H^{OP} = \frac{1}{c^2} \sum_A \mathbf{m}_A \left(\frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}_A|^3} \wedge \mathbf{p} \right) \quad (27c)$$

$$H^{DS} = \frac{1}{2c^2} \sum_A \left[(\mathbf{m}_A \cdot \mathbf{B}) \left(\frac{\mathbf{r}_A}{|\mathbf{r}_A|^3} \cdot \mathbf{r} \right) - (\mathbf{m}_A \cdot \mathbf{r}) \left(\mathbf{B} \cdot \frac{\mathbf{r}_A}{|\mathbf{r}_A|^3} \right) \right] \quad (27d)$$

$$H^{FC} + H^{SD} = \frac{1}{2c^2} \sum_A \mathbf{S}_s \cdot \left[\mathbf{m}_A \left(\frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}_A|^3} \cdot \mathbf{V} \right) - (\mathbf{m}_A \cdot \mathbf{V}) \frac{\mathbf{r}_A}{|\mathbf{r}_A|^3} \right] \quad (27e)$$

$$H^{OD} = \frac{1}{2c^4} \sum_{B \neq A} \frac{(\mathbf{m}_A \cdot \mathbf{m}_B)(\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B) - (\mathbf{m}_A \cdot \mathbf{r}_B)(\mathbf{m}_B \cdot \mathbf{r}_A)}{|\mathbf{r}_A|^3 \cdot |\mathbf{r}_B|^3} \quad (27f)$$

H^{OZ} : terme orbitale de Zeeman,

H^{SZ} : terme de spin de Zeeman,

H^{OP} : terme orbitale paramagnétique,

H^{DS} : terme diamagnétique,

H^{FC} : terme de contact de Fermi,

H^{SD} : terme de spin-dipole

H^{OD} : terme orbitale diamagnétique.

Notons que la présence de c dans les opérateurs magnétiques non-relativistes ne dénote aucun terme relativiste, mais provient des unités magnétiques dans l'équation (22) et du fait que la constante de structure fine est égale à $1/c$ dans le système d'unités atomiques. Comme signalé plus haut, les opérateurs dans le cas ZORA ou ESC sont formellement similaires aux opérateurs non-relativistes, sauf qu'ils contiennent \mathbf{K} ou \mathbf{k} et leurs dérivées.

Ainsi, la forme des opérateurs mono-électroniques magnétiques de Dirac s'écrit

$$H_D^{mag} = -\frac{c}{2} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{a} \wedge \mathbf{r}) - \frac{1}{c} \sum_A \mathbf{m}_A \left(\mathbf{a} \wedge \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}_A|^3} \right) \quad (28)$$

La dérivée par rapport à \mathbf{B} et \mathbf{m} conduit conceptuellement à déterminer l'équation (20). Puisque l'expression (26) constitue pour (28) sa limite non-relativiste, la simplicité apparente des opérateurs 'quatre-composantes' résulte dans les termes 'deux-composantes' à travers le couplage des composantes haute et basse de la fonction d'onde par les opérateurs de Dirac. La technique de décomposition de Gordon appliquée au tenseur des déplacements en Dirac fournit un moyen pour l'interprétation des résultats 'quatre-composantes' dans le cadre des contributions paramagnétique et diamagnétique ⁽¹⁶⁻¹⁷⁾.

Dans le schéma non-relativiste et à travers les équations (27a-27f), il est aisé de constater que les opérateurs OZ, OP et DS contribuent aux déplacements nucléaires. De façon explicite, les opérateurs

$$\left[\begin{array}{l} \mathbf{H}^{(1,1)} = \left(\frac{\partial^2 \mathbf{H}^{\text{DS}}}{\partial \mathbf{B} \partial \mu_A} \right)_{0,0} \\ \mathbf{H}^{(1,0)} = \left(\frac{\partial (\mathbf{H}^{\text{OP}} + \mathbf{H}^{\text{FC}} + \mathbf{H}^{\text{SD}})}{\partial \mu_A} \right)_0 \\ \mathbf{H}^{(0,1)} = \left(\frac{\partial \mathbf{H}^{\text{OZ}}}{\partial \mathbf{B}} \right)_0 \end{array} \right] \quad (29)$$

sont utilisés dans l'équation (20). Le champ externe et les spins nucléaires induisent des courants électroniques paramagnétiques orbitaux à travers respectivement \mathbf{H}^{OZ} et \mathbf{H}^{OP} , dont les champs magnétiques produisent le déplacement nucléaire paramagnétique. La contribution diamagnétique du déplacement à partir de \mathbf{H}^{DS} est due aux courants électroniques diamagnétiques induits dans le système électronique. Dans le cas restrictif du spin compensé (molécules à couches fermées), il est clair que sans le couplage spin-orbite, les termes FC et SD ne contribuent pas aux grandeurs nucléaires; en d'autres mots, les contributions des spin-orbitales (up et down) dues à \mathbf{H}^{FC} et \mathbf{H}^{SD} s'annulent exactement, puisque le champ magnétique externe n'induit pas une densité de spin.

La théorie non-relativiste des couplages spin-spin utilise

$$\left[\begin{array}{l} \mathbf{H}^{(1,1)} = \left(\frac{\partial^2 \mathbf{H}^{\text{OD}}}{\partial \mathbf{B} \partial \mu_A} \right)_{0,0} \\ \mathbf{H}^{(1,0)} = \left(\frac{\partial (\mathbf{H}^{\text{OP}} + \mathbf{H}^{\text{FC}} + \mathbf{H}^{\text{SD}})}{\partial \mu_A} \right)_0 \\ \mathbf{H}^{(0,1)} = \left(\frac{\partial (\mathbf{H}^{\text{OP}} + \mathbf{H}^{\text{FC}} + \mathbf{H}^{\text{SD}})}{\partial \mathbf{B}} \right)_0 \end{array} \right] \quad (30)$$

De façon similaire, les termes OP et OD introduisent des courants électronique para- et diamagnétique dus à un moment magnétique nucléaire qui peut interagir avec les perturbations causées par d'autres noyaux. Les termes SD et FC conduisent à des contributions non nulles et produisent ainsi un mécanisme de couplage différent. Ces opérateurs introduisent une densité de spin électronique nette autour du noyau A, laquelle est transférée à travers le système électronique (les liaisons chimiques) au noyau B et va donc interagir avec son spin magnétique. Le terme mixte entre les contributions FC et SD intervient lui dans l'anisotropie du tenseur K. Dans le cas non relativiste, pour lequel les spins et les degrés de liberté spatiale sont complètement indépendants les uns des autres, toutes les contributions mixtes dans K entre les opérateurs orbitaux et de spin sont nulles. Les mêmes arguments concernant la nullité des termes impliquant ces opérateurs s'appliquent dans le cas relativiste scalaire.

La situation est très différente en présence d'un couplage spin-orbite (SO). Les degrés de liberté d'espace et de spin sont alors couplés et ne sont plus indépendants. Il n'est donc pas étonnant que dans le cadre de Pauli, ESC, DK ou ZORA, qui incluent l'opérateur mono-électronique spin-orbite (1e-SO), les contributions mixtes impliquant les opérateurs de spin et orbitaire interviennent pour s_A et $K_{A,B}$. En particulier, les termes de spin FC et SD contribuent au

déplacement chimique parce qu'à travers le couplage SO, un champ magnétique externe induit une densité de spin même pour un système à couches fermées. Pareillement, pour les couplages spin-spin, les termes mixtes entre ces opérateurs dans $H^{(1,0)}$ et $H^{(0,1)}$ ne s'annulent pas.

II.4- Aperçu sur les méthodes de calcul

Alors que l'importance des calculs de type Hartree-Fock en chimie quantique est décroissante en faveur des méthodes ab-initio corrélées et de la DFT, ils sont quand même largement utilisés, surtout en RMN des noyaux lourds. L'implémentation 'quatre-composantes' dans le cadre de Hartree-Fock pour la détermination des tenseurs de déplacements nucléaires et des couplages spin-spin a été réalisée séparément par Visscher et col. ⁽¹⁸⁻¹⁹⁾ et par Nakatsuji et col. ⁽²⁰⁻²²⁾. 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. ⁽²³⁻²⁴⁾ et par Fukui et al. ⁽²⁵⁻²⁷⁾.

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 ⁽²⁸⁻²⁹⁾. 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 ⁽³⁰⁻³¹⁾. Une méthode 'quatre-composantes' basée sur la théorie de Hückel étendue (REX) a été développée et largement appliquée aux paramètres de RMN par Pyykkö ⁽³²⁾.

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ⁽³³⁾ a été adaptée aux calculs des paramètres de RMN avec succès. Les développements méthodologiques pour les calculs relativistes de RMN sont dûs en particulier à Kaupp, Malkin, Malkina et leurs équipes ⁽³⁴⁻³⁶⁾ (en méthode IGLO), et à Ziegler et son équipe ⁽³⁷⁻⁴¹⁾ (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 S_A et $K_{A,B}$, et que ces densités sont obtenues exactement à partir des équations de Kohn-Sham de la DFT ⁽⁴²⁾, 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.

II.5- Conclusion

Dans cette partie de notre travail, nous avons présenté de façon assez brève la théorie relativiste de Dirac, dont on souligne l'importance dans le traitement des systèmes moléculaires comportant des noyaux lourds.

Nous avons également introduit le formalisme qui permet la détermination des paramètres de RMN et souligné diverses techniques d'approche pour leurs calculs.

Enfin, les différentes méthodes utilisées actuellement ont été soulignées.

Bibliographie

1. J. Almlöf, O. Gropen, in *Reviews in computational chemistry*, K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd (eds.), VCH Publishers Inc., New York, Vol. **8**, p.203-244 (1996).
2. B. A. Hess, in '*Encyclopedia of computational chemistry*', P. v. R. Schleyer, John Wiley & Sons (ed.), Chichester, p.2499-2508 (1998).
3. R. E. Moss, '*Advanced Molecular Quantum Mechanics*', Chapman and Hall, London (1973).
4. A.J. Sadlej, in '*Lecture Notes in Chemistry II*', ed. B. O. Roos, Springer, Berlin, Vol. **64**, p.203-230 (1994),
5. W. Pauli, in '*Handbuch der Physik*', Springer, Berlin, Vol. **5** (1958).
6. E. van Lenthe, E.J. Baerends et J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4597 (1993).
7. R. McWeeny, '*Methods of molecular quantum mechanics*', 2nd ed., Academic Press, London (1992).
8. T. Helgaker, M. Jaszunski et K. Ruud, *Chem. Rev.*, **99**, 293 (1999).
9. 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).
10. H. Fukui, *Nucl. Magn. Reson.* **23**, 124 (1994).
11. S. K. Wolff, T. Ziegler, E. Van Lenthe et E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **110**, 7689 (1999).
12. J. Autschbach et T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **113**, 936 (2000).
13. H. Akai, M. Akai, S. Blügel, B. Drittler, H. Ebert, K. Terakura, R. Zeller et P. H. Dederichs, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **101**, 11 (1990).
14. H. Fukui et T. Baba, *J. Chem. Phys.*, **108**, 3854 (1998).
15. H. Fukui, T. Baba et H. Inomata, *J. Chem. Phys.*, **105**, 3175 (1996).
16. N. C. Pyper, *Chem. Phys. Letters*, **96**, 204, 211 (1983).
17. M. Hada, Y. Ishikawa, J. Nakatani et H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, **310**, 342 (1999).
18. L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. A. Jensen et J. Oddershede, *J. Comput. Chem.*, **20**, 1262 (1999).
19. T. Enevoldsen, L. Visscher, T. Saue, H. J. A. Jensen et J. Oddershede, *J. Chem. Phys.*, **112**, 3493 (2000).
20. M. Hadda, Y. Ishikawa, J. Nakatani et H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, **310**, 342 (1999).
21. Y. Ishikawa, J. Nakatani, M. Hadda, et H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, **283**, 119 (1998).
22. M. Hadda, R. Fukuda et H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, **321**, 452 (2000).
23. H. Nakatsuji, H. Takashima et M. Hadda, *Chem. Phys. Letters*, **233**, 95 (1995).
24. H. Nakatsuji, T. Nakajima, M. Hadda, H. Takashima et S. Tanaka, *Chem. Phys. Letters*, **247**, 418 (1995).
25. H. Fukui et T. Baba, *J. Chem. Phys.*, **108**, 3854 (1998).
26. H. Fukui, T. Baba et H. Inomata, *J. Chem. Phys.*, **105**, 3175 (1996).
27. T. Baba et H. Fukui, *J. Chem. Phys.*, **110**, 131 (1999).
28. I. Morishima, K. Endo et T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3356 (1973).
29. K. Endo, K. Yamamoto et H. Okada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3341 (1995).
30. P. Pyykkö, E. Pajanne et M. Inokuti, *Int. J. Quantum Chem.*, **7**, 785 (1973).
31. D. K. Dalling et H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4959 (1971).
32. P. Pyykkö, A. Görling et N. Rösch, *Mol. Phys.*, **61**, 195 (1987).
33. R. G. Parr et W. Yang, '*Density functional theory of atoms and molecules*', Oxford University Press, New York (1989).

34. V. G. Malkin, O. L. Malkina et D R. Salahub, *Chem. Phys. Letters*, **261**, 335 (1996).
35. O. L. Malkina, B. Schimmelpfennig, M. Kaupp, B. A. Hess, P. Chandra, U. Wahlgren et V. G. Malkin, *Chem. Phys. Letters*, **296**, 93 (1998).
36. 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).
37. S. K. Wolff, T. Ziegler, E. Van Lenthe et E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **110**, 7689 (1999).
38. J. Autschbach et T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **113**, 936 (2000).
39. G. Schreckenbach et T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.*, **61**, 899 (1997).
40. S. K. Wolff et T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **109**, 895 (1998).
41. J. Autschbach et T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9410 (2000).

Chapitre III

La méthode des perturbations de HFR pour une

perturbation modifiant la base LCAO au 1° et au 2° ordre.

III.1- Introduction

III.2- Le formalisme de HFR

III.3- Développement en série de perturbation

III.4- Séparation des ordres

III.5- Résolution du système d'équations à l'ordre zéro ($m=0$)

III.6- Résolution du système d'équations à l'ordre un ($m=1$)

III.7- Résolution du système d'équations à l'ordre deux ($m=2$)

III.8- Cas particulier où la perturbation n'agit pas sur la base

III.9- Conclusion

Bibliographie

III.1- Introduction

La théorie de perturbation de HFR pour une perturbation modifiant la base LCAO est applicable à toute théorie où la perturbation modifie la base (agit sur la base).

L'un des domaines d'application est constitué par le magnétisme basé sur un ensemble d'OAIJ, données par,

$$f_{k(K)}(\mathbf{r}_K, \mathbf{B}) = j_{k(K)}(\mathbf{r}_K) h_{k(K)}(\mathbf{r}_K, \mathbf{B}) \quad (1)$$

dans cette expression $f_{k(K)}(\mathbf{r}_K, \mathbf{B})$ et $j_{k(K)}(\mathbf{r}_K)$ représentent respectivement l'orbitale atomique en présence et en l'absence de perturbation centrées sur le noyau K et $h_{k(K)}(\mathbf{r}_K, \mathbf{B})$ le terme introduit par London s'exprimant par,

$$h_{k(K)}(\mathbf{r}_K, \mathbf{B}) = \exp\left\{-\frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}_K \cdot \mathbf{r}\right\} \quad (2)$$

où \mathbf{B} représente un champ magnétique externe, \mathbf{r} est le vecteur position de l'électron par rapport à une origine quelconque, $\mathbf{r}_K = \mathbf{r} - \mathbf{R}_K$ est le vecteur position de l'électron par rapport au noyau K et $\mathbf{A}_K = \frac{1}{2} \mathbf{B} \wedge \mathbf{R}_K$ représente le vecteur potentiel sur ce noyau positionné en \mathbf{R}_K .

Cette théorie s'applique en fait à tout phénomène physique où la perturbation modifie la base et permet entre autres les calculs des constantes de force, ceux des polarisabilités électriques et enfin en ce qui nous concerne les calculs des grandeurs magnétiques (susceptibilités magnétiques, déplacements chimiques de RMN et constantes de couplage principalement).

III.2- Le formalisme de HFR

La méthode de HFR⁽¹⁻³⁾ repose sur la théorie des OM^(4,5) (orbitales moléculaires) et la théorie LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital), dans lesquelles les orbitales moléculaires $\{\Psi_i\}$ s'expriment simplement sur une base $\{j_r\}$ d'orbitales atomiques selon la relation,

$$\Psi_i = \sum_{r=1}^n C_{ir} j_r \quad (3)$$

dans laquelle n représente la dimension de la base utilisée, et l'ensemble $\{C_{ir}\}$ les coefficients des OM $\{\Psi_i\}$.

Les équations pseudo séculaires des orbitales sont données par,

$$(F - e_i \cdot S) C_i = 0 \quad (4)$$

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

$$S_{ij} = \langle f_i^* | f_j \rangle \quad (5)$$

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

$$C_i^+ S C_j = d_{ij} \quad (6)$$

Le système à résoudre se résume à:

$$\begin{cases} (F - e_i \cdot S) C_i = 0 \\ C_i^+ S C_j = d_{ij} \end{cases}$$

L'énergie orbitalaire e_i s'obtient grâce à la relation (4) $FC_i = e_i S C_i$,

En effet, multipliant à gauche par C_i^+ , on obtient $C_i^+ F C_i = e_i C_i^+ S C_i$

Puis $C_i^+ FC_i = e_i d_{ii}$ et finalement,

$$e_i = C_i^+ FC_i \quad (7)$$

L'énergie électronique totale s'exprime par,

$$E = \sum_i^M C_i^+ HC_i \quad (8)$$

avec $H = h + F$ et M, étant l'indice de la dernière OM occupée.

Une autre formule de l'énergie est donnée par,

$$E = \sum_i^M C_i^+ HC_i, \quad E = \sum_i^M C_i^+ (h + F) C_i \quad \text{puis} \quad E = \sum_i^M [C_i^+ h C_i + C_i^+ FC_i]$$

$$\text{Et enfin} \quad E = \sum_i^M (h_{ii} + F_{ii})$$

Sachant d'après l'équation (6) que $e_i = F_{ii}$ on aura,

$$E = \sum_i^M (h_{ii} + e_i) \quad (9)$$

En utilisant une base LCAO, L'expression de E s'obtient comme suit $E = \sum_i^M C_i^+ HC_i$, puis,

$$E = \sum_i^M C_i^+ h C_i + \sum_i^M C_i^+ F C_i \quad (10)$$

Notons que $C_i^+ h C_i$ correspond à un produit scalaire qu'on peut développer selon la propriété

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

$$\text{Ainsi} \quad E = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_i^* h_{rs} C_{is} + \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_i^* F_{rs} C_{is}$$

$$\text{puis,} \quad E = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n h_{rs} \left(\sum_{i=1}^M C_{ir}^* C_{is} \right) + \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n \left(\sum_{i=1}^M C_{ir}^* C_{is} \right)$$

En définissant la matrice densité par,

$$p_{rs} = \sum_{i=1}^M 2 C_{ir}^* C_{is} \quad (11)$$

$$\text{Il vient} \quad E = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n p_{rs} h_{rs} + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n p_{rs} F_{rs},$$

$$\text{ou encore} \quad E = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n \frac{1}{2} p_{rs} (h_{rs} + F_{rs}) \quad (12)$$

Avec,

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{rs} = h_{rs} + G_{rs} \\ G_{rs} = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n p_{tu} \cdot g_{rstu} \\ g_{rstu} = \mathbf{g}_{rstu} - \frac{1}{2} \mathbf{g}_{ruts} \end{array} \right. \quad (13)$$

Les éléments matriciels F_{rs} , h_{rs} et \mathbf{g}_{rstu} constituent respectivement les intégrales de Fock, les intégrales hamiltoniennes de cœur et les intégrales des répulsions biélectroniques et sont définis par,

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{rs} = \langle \mathbf{f}_r^*(1) | F | \mathbf{f}_s(1) \rangle \\ h_{rs} = \langle \mathbf{f}_r^* | h | \mathbf{f}_s \rangle \\ g_{rstu} = \left\langle \mathbf{f}_r^*(1) \mathbf{f}_s(1) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \mathbf{f}_t^*(2) \mathbf{f}_u(2) \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \mathbf{f}_r^*(1) \mathbf{f}_u(1) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \mathbf{f}_t^*(2) \mathbf{f}_s(2) \right\rangle \end{array} \right. \quad (14)$$

III.3- Développement en série de perturbation

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

$$\left[\begin{array}{ccc} F = \sum_{p \geq 0} F^p & C_i = \sum_{p \geq 0} C_i^p & e_i = \sum_{p \geq 0} e_i^p \\ E = \sum_{p \geq 0} E^p & H = \sum_{p \geq 0} H^p & S = \sum_{p \geq 0} S^p \end{array} \right] \quad (15)$$

Les équations pseudo séculaires en présence d'une perturbation modifiant la base s'écrivent,

$$\left\{ \begin{array}{l} FC_i - e_i SC_i = 0 \\ C_i^+ SC_j = d_{ij} \end{array} \right. \quad (16)$$

La décomposition en série de perturbation donne

$$\left(\sum_{p \geq 0} F^p \right) \left(\sum_{p \geq 0} C_i^p \right) - \left(\sum_{p \geq 0} e_i^p \right) \left(\sum_{p \geq 0} S^p \right) \left(\sum_{p \geq 0} C_i^p \right) = 0$$

$$\text{ou encore, } \sum_{p \geq 0} \sum_{q \geq 0} F^p C_i^q - \sum_{p \geq 0} \sum_{q \geq 0} \sum_{t \geq 0} e_i^p S^q C_i^t = 0 \quad (17)$$

$$\text{et } \left(\sum_{p \geq 0} C_i^{*p} \right) \left(\sum_{p \geq 0} S^p \right) \left(\sum_{p \geq 0} C_j^p \right) = d_{ij}$$

$$\text{puis, } \sum_{p \geq 0} \sum_{q \geq 0} \sum_{t \geq 0} C_i^p S^q C_j^t = d_{ij} \quad (18)$$

III.4- Séparation des ordres

Afin qu'elle ait un sens physique, une équation ne doit comporter que des grandeurs de même

ordre d'où la nécessité de séparer les ordres.

Considérons l'expression (17) et posons, $T_1 = \sum_{p \geq 0} \sum_{q \geq 0} F^p C_i^q$ et $T_2 = \sum_{p \geq 0} \sum_{q \geq 0} \sum_{t \geq 0} e_i^p S^q C_i^t$

Le procédé de cette séparation se résume comme suit: on appelle $m = p + q$ l'ordre de perturbation avec $m \geq 0$

Dans ces conditions $q = m - p$; or $q \geq 0$, d'où $m - p \geq 0$ et $p \leq m$

D'autre part $p \geq 0$, et finalement $0 \leq p \leq m$

Le procédé consiste simplement à remplacer dans T_1 le couple de variables (p, q) par (m, p) .

$$\text{Ainsi } T_1 = \sum_{m \geq 0} \sum_{p=0}^m F^p C_i^{m-p}$$

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

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

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

Comme précédemment, on remplace les variables (p, q, t) par (p, q, m) .

$$\text{On obtient } T_2 = \sum_{m \geq 0} \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} e_i^p S^q C_i^{m-(p+q)}$$

L'équation pseudo séculaire s'écrit alors, $\sum_{m \geq 0} \sum_{p=0}^m F^p C_i^{m-p} = \sum_{m \geq 0} \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} e_i^p S^q C_i^{m-(p+q)}$

$$\text{Ou encore, } \sum_{m \geq 0} \left\{ \sum_{p=0}^m F^p C_i^{m-p} - \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} e_i^p S^q C_i^{m-(p+q)} \right\} = 0$$

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

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

Ecrivons la décomposition de la condition de pseudo orthonormalité, $\sum_{p \geq 0} \sum_{q \geq 0} \sum_{t \geq 0} C_i^p S^q C_j^t = d_{ij}$

En raisonnant de la même manière que pour le terme T_2 , on obtient,

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

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

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

Or, la condition d'orthonormalité en l'absence de perturbation (ordre $m=0$) s'exprime par la

relation $C_i^{+0} S^0 C_j^0 = d_{ij}$, et donc $\sum_{m \geq 1} \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} C_i^{+p} S^q C_j^{m-(p+q)} = 0$

En séparant les ordres, on obtient, $\sum_{m \geq 1} \left\{ \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} C_i^{+p} S^q C_j^{m-(p+q)} \right\} = 0$

$$\text{d'où} \quad \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} C_i^{+p} S^q C_j^{m-(p+q)} = 0$$

En résumé, le système d'équations pseudo séculaire développées en série de perturbation modifiant la base est donné par,

$$\left[\begin{array}{l} \sum_{p=0}^m F^p C_i^{m-p} - \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} e_i^p S^q C_i^{m-(p+q)} = 0 \\ \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^{m-p} C_i^{+p} S^q C_j^{m-(p+q)} = 0 \end{array} \right. \quad (19)$$

III.5- Résolution du système d'équations à l'ordre zéro (m=0)

A l'ordre zéro, nous retrouvons le système pseudo séculaire en l'absence de toute perturbation.

$$F^0 C_i^0 = e_i^0 S^0 C_i^0 \quad (20)$$

$$C_i^{+0} S^0 C_j^0 = d_{ij} \quad (21)$$

Expression de l'énergie orbitale e_i

Multipliant à gauche l'expression (20) par C_i^{+0} , il vient $C_i^{+0} F^0 C_i^0 = e_i^0 C_i^{+0} S^0 C_i^0$

En vertu des relations (21) et (5), on aura,

$$\left\{ \begin{array}{l} e_i^0 = C_i^0 F^0 C_i^0 \\ e_i^0 = F_{ii}^0 \end{array} \right. \quad (22)$$

Energie électronique totale E^0

En développant l'expression (8), on aura $E^0 = \sum_{i=1}^M C_i^{+0} H^0 C_i^0$

Sachant $H = h + F$, il vient $E^0 = \sum_{i=1}^M (C_i^{+0} h^0 C_i^0 + C_i^{+0} F^0 C_i^0)$ d'où,

$$E^0 = \sum_{i=1}^M (h_{ii}^0 + e_i^0) \quad (23)$$

Calcul des coefficients $\{C_i^0\}$

En appliquant l'ordre zéro aux équations (11), (12) et (13), on a,

$$F_{rs}^0 = h_{rs}^0 + G_{rs}^0$$

$$G_{rs}^0 = \sum_{t=1}^m \sum_{u=1}^m p_{tu}^0 \cdot g_{rstu}^0$$

$$g_{rstu}^0 = \left\langle \mathbf{j}_r^*(1) \mathbf{j}_s(1) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \mathbf{j}_t^*(2) \mathbf{j}_u(2) \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \mathbf{j}_r^*(1) \mathbf{j}_u(1) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \mathbf{j}_t^*(2) \mathbf{j}_s(2) \right\rangle$$

Notons que l'ensemble des fonctions $\{j_i\}$ représente la base non perturbée.

Les éléments de la matrice de Fock s'écrivent $F_{rs}^0 = h_{rs}^0 + \sum_{t=1}^m \sum_{u=1}^m p_{tu}^0 \cdot g_{rstu}$

$$\text{Avec } p_{iu}^0 = \sum_{i=1}^M 2c_{it}^{*0} c_{iu}^0$$

Le calcul de l'ensemble $\{C_i^0\}$ nécessite la résolution de l'équation $F^0 C_i^0 = e_i^0 S^0 C_i^0$; or, on constate que F^0 dépend lui-même des $\{C_i^0\}$.

Ce problème classique fait appel à un processus itératif qui se résume à ce qui suit:

Dans une première étape, on pose $P^0 = 0$, ce qui revient à $F^0 = h^0$ et les équations pseudo séculaires s'écrivent alors,

$$\begin{aligned} h^0 C_i^0 &= e_i^0 S^0 C_i^0 \\ C_i^{+0} S^0 C_j^0 &= d_{ij} \end{aligned}$$

La résolution de ce système ne pose aucun problème et fournit les jeux $\{C_i^0\}$ et $\{e_i^0\}$; les valeurs obtenues des coefficients sont injectées dans l'expression des éléments de F^0 permettant ainsi de résoudre pour la suite des itérations le système,

$$\begin{aligned} h^0 C_i^0 &= e_i^0 S^0 C_i^0 \\ C_i^{+0} S^0 C_j^0 &= d_{ij} \end{aligned}$$

Le nouveau jeu des coefficients obtenu pour la $k^{\text{ième}}$ itération est alors comparé à celui de l'itération précédente, et le processus s'arrête lorsque le système atteint sa propre cohérence (par le choix d'un ou plusieurs critères de convergence).

III.6- Résolution du système d'équations à l'ordre un (m=1)

Dans ce cas, le système d'équations (11) se résume à,

$$F^1 C_i^0 + F^0 C_i^1 - (e_i^1 S^0 C_i^0 + e_i^0 S^1 C_i^0 + e_i^0 S^0 C_i^1) = 0 \quad (24)$$

$$C_i^{+1} S^0 C_j^0 + C_i^{+0} S^1 C_j^0 + C_i^{+0} S^0 C_j^1 = 0 \quad (25)$$

Calcul de la correction au 1^o ordre de l'énergie orbitale e_i^1

En multipliant à gauche l'expression (I.6.1) par C_i^{+0} , on obtient,

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

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

$$C_i^{+0} F^1 C_i^0 = F_{ii}^1 \quad (26)$$

$$C_i^{+0} S^1 C_i^0 = S_{ii}^1 \quad (27)$$

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

D'où l'expression de e_i^1 ,

$$\begin{cases} e_i^1 = F_{ii}^1 - e_i^0 S_{ii}^1 \\ e_i^1 = C_i^{+0} F^1 C_i^0 - e_i^0 C_i^{+0} S^1 C_i^0 \end{cases} \quad (28)$$

Remarquons que le calcul de e_i^1 nécessite la détermination des éléments S_{ii}^1 et F_{ii}^1 .

Principe de calcul des éléments S_{ii}^1

La matrice des recouvrements S dépend de la perturbation, car on est dans le cadre d'une méthode où la perturbation modifie la base; aussi est-il possible de développer S en série de perturbation selon $S = \sum_{p \geq 0} S^p$.

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

Par identification de ces deux développements, on peut exprimer les formes analytiques de S^1 et aussi de S^2 .

Calcul de F_{ii}^1

Son expression est donnée par $F^1 = h^1 + G^1(P^1)$

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

$$P_{rs}^1 = \sum_{i=1}^M 2(c_{ir}^{*1} c_{is}^0 + c_{ir}^{*0} c_{is}^1) \quad (29)$$

On remarque que le calcul de P^1 passe par celui de C_i^1 .

Calcul de C_i^1

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

$$C_i^1 = \sum_{j=1}^n a_{ij}^1 \cdot C_j^0 \quad (30)$$

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

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

Remplaçant (30) dans (24) il vient,

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

Sachant les propriétés de linéarité et d'hermiticité de F^0 et S^0 , on a:

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

En multipliant à gauche cette expression par C_k^{+0} de l'ensemble $\{C_j^0\}$ on obtient,

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

Or, sachant les relations suivantes,

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

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

Le développement permet d'écrire, $F_{ki}^1 + a_{ik}^1 e_k^0 - (e_i^1 d_{ki} + e_i^0 S_{ki}^1 + a_{ik}^1 e_i^0) = 0$

Ou encore $(F_{ki}^1 - e_i^0 S_{ki}^1) + a_{ik}^1 (e_k^0 - e_i^0) - e_i^1 d_{ki} = 0$

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

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

Dans ces conditions, nous pouvons déterminer les coefficients $\{a_{ij}^1\}$ et par conséquent les coefficients C_k^1 .

$$\begin{cases} a_{ik}^1 = \frac{F_{ki}^1 - e_i^0 S_{ki}^1}{e_i^0 - e_k^0} \\ C_k^1 = \sum_{i=1, i \neq k}^n a_{ik}^1 C_i^0 \end{cases} \quad (31)$$

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

Dans ces conditions, on retrouve l'expression (28) établie précédemment.

En effet $(F_{ii}^1 - e_i^0 S_{ii}^1) - e_i^1 = 0$ fournit $e_i^1 = F_{ii}^1 - e_i^0 S_{ii}^1$

Relation existant entre les $\{a_{ik}^1\}$

Décomposons la condition d'orthonormalisation (25) à l'ordre un sur la base complète.

Selon $C_j^1 = \sum_{k=1}^n a_{jk}^1 C_k^0$, on obtient $\sum_{k=1}^n a_{ik}^* C_k^{+0} S^0 C_j^0 + S_{ij}^1 + \sum_{k=1}^n a_{jk}^* C_i^{+0} S^0 C_k^0 = 0$

Puis $\sum_{k=1}^n a_{ik}^* d_{kj} + S_{ij}^1 + \sum_{k=1}^n a_{jk}^1 d_{ik} = 0$, d'où $a_{ij}^* + S_{ij}^1 + a_{ji}^1 = 0$ et enfin,

$$\begin{cases} a_{ij}^* + a_{ji}^1 = -S_{ij}^1 & i \neq j \\ a_{ii}^* + a_{ii}^1 = -S_{ii}^1 & i = j \end{cases} \quad (32)$$

Détermination de la matrice P^1

La correction à l'ordre $m=0$ de la matrice densité P s'exprime par $P_{rs}^1 = \sum_{i=1}^M 2(C_{ir}^{*1} C_{is}^0 + C_{ir}^{*0} C_{is}^1)$

Les composantes r et s du vecteur C_i^1 sont données par,

$$C_{ir}^1 = \sum_{j=1}^n a_{ij}^1 C_{jr}^0 \quad \text{et} \quad C_{is}^1 = \sum_{j=1}^n a_{ij}^1 C_{js}^0$$

En remplaçant dans l'expression de P_{rs}^1 il vient, $P_{rs}^1 = \sum \sum 2(a_{ij}^{*1} C_{jr}^{*0} C_{is}^0 + a_{ij}^1 C_{ir}^{*0} C_{js}^0)$

La relation (32) permet d'écrire $a_{ij}^{*1} = -(a_{ji}^1 + S_{ij}^1)$

En substituant dans la relation précédente il vient,

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

En posant $T_{rsij} = 2(-a_{ji}^1 C_{jr}^{*0} C_{is}^0 - S_{ij}^1 C_{jr}^{*0} C_{is}^0 + a_{ij}^1 C_{ir}^{*0} C_{js}^0)$,

on peut écrire $P_{rs}^1 = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^n T_{rsij}$

Utilisant les propriétés des sommations, on aura,

$$P_{rs}^1 = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^n T_{rsij} + \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n T_{rsij},$$

Or $\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M T_{rsij} = \sum_{i=1}^M T_{rsii} + \sum_{i<j} (T_{rsij} + T_{rsji})$,

D'où $P_{rs}^1 = \sum_{i=1}^M T_{rsii} + \sum_{i<j} (T_{rsij} + T_{rsji}) + \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n T_{rsij}$

Explicitons les éléments hyper matriciels de T , $T_{rsii} = -2S_{ii}^1 C_{ir}^{*0} C_{is}^0$

D'où $\sum_{i=1}^M T_{rsii} = -\sum_{i=1}^M 2S_{ii}^1 C_{ir}^{*0} C_{is}^0$

$$\text{Posons} \begin{cases} \sum_{i=1}^M T_{rsii} = -2U_{rs} \\ U_{rs} = \sum C_{ir}^{*0} C_{is}^0 S_{ii}^1 \end{cases}$$

On obtient $\sum_{i<j} (T_{rsij} + T_{rsji}) = \sum_{i<j} -2(S_{ij}^1 C_{jr}^{*0} C_{is}^0 + S_{ji}^1 C_{ir}^{*0} C_{js}^0)$

$$\text{De la même manière, posons} \begin{cases} \sum_{i<j} (T_{rsij} + T_{rsji}) = -V_{rs} \\ V_{rs} = \sum_{i<j} 2(S_{ij}^1 C_{jr}^{*0} C_{is}^1 + S_{ji}^1 C_{ir}^{*0} C_{js}^1) \end{cases}$$

$$\sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n T_{rsij} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n 2 \left(-a_{ji}^1 C_{jr}^{*0} C_{is}^0 - S_{ij}^1 C_{jr}^{*0} C_{is}^0 + a_{ij}^1 C_{ir}^{*0} C_{js}^1 \right)$$

Utilisant la propriété $a_{ij}^{*1} + a_{ji}^1 = -S_{ij}^1$ et substituant on a,

$$\sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n T_{rsij} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n 2 \left(a_{ij}^{*1} C_{jr}^{*0} C_{is}^0 + a_{ij}^1 C_{ir}^{*0} C_{js}^1 \right)$$

$$\text{On pose } \left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n T_{rsij} = W_{rs} \\ W_{rs} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n 2 \left(a_{ij}^{*1} C_{jr}^{*0} C_{is}^0 + a_{ij}^1 C_{ir}^{*0} C_{js}^1 \right) \end{array} \right.$$

Finalement, la correction à l'ordre un de la matrice densité P , en fonction des matrices introduites U , V et W est donnée par le formulaire suivant,

$$\left\{ \begin{array}{l} P^1 = - \left[\sum_{i=1}^M 2C_i^{+0} S_{ii}^1 C_i^0 + \sum_{i \langle j}^M 2 \left(C_j^{+0} S_{ij}^1 C_i^0 + C_i^{+0} S_{ji}^1 C_j^0 \right) \right] + \\ \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n 2 \left[\frac{F_{ij}^1 - e_i^0 S_{ij}^1}{e_i^0 - e_j^0} C_j^{+0} C_i^0 + \frac{F_{ji}^1 - e_i^0 S_{ji}^1}{e_i^0 - e_j^0} C_i^{+0} C_j^0 \right] \\ P_{rs}^1 = - \left[\sum_{i=1}^M 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 S_{ii}^1 + \sum_{i \langle j}^M 2 \left(S_{ij}^1 C_{jr}^{*0} C_{is}^0 + S_{ji}^1 C_{ir}^{*0} C_{js}^0 \right) \right] + \\ \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n 2 \left[\frac{F_{ij}^1 - e_i^0 S_{ij}^1}{e_i^0 - e_j^0} C_{jr}^{*0} C_{is}^0 + \frac{F_{ji}^1 - e_i^0 S_{ji}^1}{e_i^0 - e_j^0} C_{ir}^{*0} C_{js}^0 \right] \end{array} \right. \quad (33)$$

$$\text{Avec } \left\{ \begin{array}{l} P^1 = -(2U + V) + W \\ P_{rs}^1 = -(2U_{rs} + V_{rs}) + W_{rs} \end{array} \right.$$

Ces relations montrent que les éléments de P^1 s'expriment en fonction de ceux de F^1 , qui eux-mêmes dépendent de P^1 puisque,

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

Le procédé de résolution consiste à initialiser la matrice densité du 1^o ordre en posant $P^1 = 0$, ce qui nous permet au premier tour de calculer $F^1 = h^1$. On détermine P^1 grâce à l'expression (33) qui sera ensuite utilisée pour le calcul de $G^1(P^1)$ puis de F^1 . On reprend à nouveau le calcul de P^1 qu'on compare aux valeurs précédentes, et le processus itératif est ainsi répété jusqu'à ce que le système ait sa cohérence.

Expression de F^1

Sachant les relations $F_{ij}^1 = C_i^{+0} F^1 C_j^0$ et $F^1 = h^1 + G^1$ on aura, $F_{ij}^1 = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n c_{ir}^{*0} (h_{rs}^1 + G_{rs}^1) c_{js}^0$

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

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

$$\text{En définissant } \begin{cases} \overline{G}_{rs}^p(P^0, g^p) = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu}^0 \cdot g_{rstu}^p, & p = 1, 2 \\ \overline{\overline{G}}_{rs}^1(P^1) = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu}^1 \cdot g_{rstu}^0 \end{cases}$$

Il vient $G_{rs}^1 = \overline{G}_{rs}^1(P^0, g^1) + \overline{\overline{G}}_{rs}^1(P^1)$

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

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

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

On peut écrire: $F_{ij}^1 = h_{ij}^1 + \overline{G}_{ij}^1 + \overline{\overline{G}}_{ij}^1$

Expression de l'énergie électronique E^1

L'énergie électronique totale s'écrit $E = \sum_{i=1}^M C_i^+ H C_i$

Avec $H = h + F$ et $F = h + G$, d'où $H = 2h + G$

$$\text{Et ainsi } E = \sum_{i=1}^M C_i^+ (2h + G) C_i, \text{ ou } E = \sum_{i=1}^M 2C_i^+ h C_i + \sum_{i=1}^M 2C_i^+ G C_i$$

$$\text{Posant } E_1 = \sum_{i=1}^M 2C_i^+ h C_i \text{ et } E_2 = \sum_{i=1}^M 2C_i^+ G C_i, \text{ il vient } E = E_1 + E_2$$

La correction à l'ordre un permet d'écrire: $E^1 = E_1^1 + E_2^1$

Explicitons les expressions relatives à E_1^1 et E_2^1 .

$$E_1^1 = \sum_{i=1}^M 2(C_i^{+1} h^0 C_i^0 + C_i^{+0} h^1 C_i^0 + C_i^{+0} h^0 C_i^1)$$

$$\text{Sachant } h_{ii}^1 = C_i^{+0} h^1 C_i^0, \text{ il vient } E_1^1 = \sum_{i=1}^M 2(h_{ii}^1 + C_i^{+0} h^1 C_i^0 + C_i^{+0} h^0 C_i^1)$$

Développons $C_i^{+0} h^0 C_i^1$

$C_i^{+0}h^0C_i^1 = C_i^{+0}(F^0 - G^0)C_i^0$, et donc $C_i^{+0}h^0C_i^1 = C_i^{+0}F^0C_i^1 - C_i^{+0}G^0C_i^1$

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

Sachant que $C_i^{+1}h^0C_i^0$ est l'adjoint de $C_i^{+0}h^0C_i^1$ et que h^0 est hermitique on aura,

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

La somme de ces deux termes fournit,

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

Or, d'après la relation d'orthonormalisation au 1^o ordre,

$$C_i^{+0}S^0C_i^1 + C_i^{+1}S^0C_i^0 + C_i^{+0}S^1C_i^0 = 0,$$

On peut écrire $C_i^{+0}S^0C_i^1 + C_i^{+1}S^0C_i^0 = -S_{ii}^1$

$$\text{Et donc } C_i^{+0}h^0C_i^1 + C_i^{+1}h^0C_i^0 = -e_i^0S_{ii}^1 - (C_i^{+0}G^0C_i^1 + C_i^{+1}G^0C_i^0)$$

En remplaçant dans l'expression de E_1^1 il vient,

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

Développons l'expression $E_2 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^* G_{rs} C_{is}$

Avec $G_{rs} = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu} \cdot g_{rstu}$, et étant donné $P_{tu} = \sum_{j=1}^M 2C_{jt}^* C_{ju}$, alors,

$$G_{rs} = \sum_{j=1}^M \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n 2C_{jt}^* C_{ju} g_{rstu}$$

L'élément matriciel G_{rs} à l'ordre un s'écrit,

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

De même pour le terme E_2^1 ,

$$E_2^1 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n (C_{ir}^{*1}G_{rs}^0C_{is}^0 + C_{ir}^{*0}G_{rs}^1C_{is}^0 + C_{ir}^{*0}G_{rs}^0C_{is}^1)$$

Ou encore $E_2^1 = \sum_{i=1}^M \left[\sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n (C_{ir}^{*1}G_{rs}^0C_{is}^0 + C_{ir}^{*0}G_{rs}^0C_{is}^1) \right] + \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0}G_{rs}^1C_{is}^0$

Et donc $E_2^1 = \sum_{i=1}^M (C_i^{+1}G^0C_i^0 + C_i^{+0}G^0C_i^1) + \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0}G_{rs}^1C_{is}^0$

L'expression de E_2^1 devient,

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

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

En remplaçant l'expression de G_{rs}^1 dans celle de X on obtient,

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

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

$$X_1 = \sum_{i,j}^M \sum_{rstu}^n 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 C_{jt}^{*1} C_{ju}^0 g_{rstu}^0$$

$$X_2 = \sum_{i,j}^M \sum_{rstu}^n 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 C_{jt}^{*0} C_{ju}^1 g_{rstu}^0$$

$$X_3 = \sum_{i,j}^M \sum_{rstu}^n 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 C_{jt}^{*0} C_{ju}^0 g_{rstu}^1$$

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

$$X_1 = \sum_{i,j}^M \sum_{rstu}^n 2C_{jt}^{*0} C_{ju}^0 C_{ir}^{*1} C_{is}^0 g_{rstu}^0$$

Puis $X_1 = \sum_{i=1}^M \sum_{rstu}^n \left(\sum_{j=1}^M 2C_{jt}^{*0} C_{ju}^0 \right) C_{ir}^{*1} C_{is}^0 g_{rstu}^0$

En remplaçant $P_{tu}^0 = \sum_{j=1}^M 2C_{jt}^{*0} C_{ju}^0$, on obtient $X_1 = \sum_{i=1}^M \sum_{rstu}^n P_{tu}^0 g_{rstu}^0 C_{ir}^{*1} C_{is}^0$

On peut écrire $X_1 = \sum_{i=1}^M \sum_{rs}^n C_{ir}^{*1} C_{is}^0 \left(\sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu}^0 g_{rstu}^0 \right)$

Or, l'élément matriciel G_{rs} est défini à l'ordre zéro par $G_{rs}^0 = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu}^0 g_{rstu}^0$

D'où l'expression $X_1 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*1} G_{rs}^0 C_{is}^0$

Et matriciellement $X_1 = \sum_{i=1}^M C_i^{+1} G^0 C_i^0$

L'expression de X_2 est obtenue en suivant le même raisonnement. On aura,

$$X_2 = \sum_{i=1}^M C_i^{+0} G^0 C_i^1$$

Utilisant les mêmes astuces, on obtient pour le terme X_3 l'expression,

$$X_3 = \sum_{i,j}^M \sum_{rstu}^n 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 C_{jt}^{*0} C_{ju}^0 g_{rstu}^1, \text{ d'où } X_3 = \sum_{i=1}^M \sum_{rstu}^n P_{tu}^0 C_{ir}^{*0} C_{is}^0 g_{rstu}^1$$

$$\text{Et } X_3 = \sum_{i=1}^M \sum_{rs}^n C_{ir}^{*0} C_{is}^0 \left(\sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu}^0 g_{rstu}^1 \right)$$

$$\text{Ainsi, on aura } X_3 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} \bar{G}_{rs}^1 C_{is}^0, \text{ puis } X_3 = \sum_{i=1}^M C_i^{+0} \bar{G}^1 C_i^0$$

$$\text{En sommant il vient, } X = \sum_{i=1}^M (C_i^{+1} G^0 C_i^0 + C_i^{+0} G^0 C_i^1 + C_i^{+0} \bar{G}^1 C_i^0)$$

Remplaçant dans l'expression de E^1 on obtient,

$$E^1 = \sum_{i=1}^M 2(h_{ii}^1 - e_i^0 S_{ii}^1) - \sum_{i=1}^M (C_i^{+0} G^0 C_i^1 + C_i^{+1} G^0 C_i^0) + \sum_{i=1}^M (C_i^{+1} G^0 C_i^0 + C_i^{+0} G^0 C_i^1 + C_i^{+0} \bar{G}^1 C_i^0)$$

Posant $\bar{G}_{ii}^1 = C_i^{+0} \bar{G}^1 C_i^0$ on obtient finalement,

$$E^1 = \sum_{i=1}^M [2(h_{ii}^1 - e_i^0 S_{ii}^1) + \bar{G}_{ii}^1]$$

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

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

L'expression de l'énergie E^1 est donnée par,

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

Le terme $C_i^{+0} h^1 C_i^0$ est un produit scalaire qui se développe selon $C_i^{+0} h^1 C_i^0 = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} h_{rs}^1 C_{is}^0$

En appliquant ce développement à tous les termes on a,

$$E^1 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n 2C_{ir}^{*0} h_{rs}^1 C_{is}^0 + \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} \bar{G}_{rs}^1 C_{is}^0 - \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n 2e_i^0 C_{ir}^{*0} S_{rs}^1 C_{is}^0$$

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

Sachant $P_{rs}^0 = \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0$ et $Q_{rs}^0 = \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 e_i^0$, il vient,

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

III.7- Résolution du système d'équations à l'ordre deux (m=2)

L'expression générale de l'énergie s'écrit $E = \sum_{i=1}^M C_i^+ H C_i$, avec $H = 2h + G$

$$E = E_1 + E_2 \quad \begin{cases} E_1 = \sum_{i=1}^M 2C_i^+ h C_i \\ E_2 = \sum_{i=1}^M C_i^+ G C_i \end{cases}$$

La correction de l'énergie électronique à l'ordre deux permet d'écrire,

$$E^2 = E_1^2 + E_2^2$$

Avec,

$$\begin{cases} E_1^2 = \sum_{i=1}^M 2(C_i^{+2} h^0 C_i^0 + C_i^{+0} h^2 C_i^0 + C_i^{+0} h^0 C_i^2 + C_i^{+1} h^1 C_i^0 + C_i^{+1} h^0 C_i^1 + C_i^{+0} h^1 C_i^1) \\ E_2^2 = \sum_{i=1}^M (C_i^{+2} G^0 C_i^0 + C_i^{+0} G^2 C_i^0 + C_i^{+0} G^0 C_i^2 + C_i^{+1} G^1 C_i^0 + C_i^{+1} G^0 C_i^1 + C_i^{+0} G^1 C_i^1) \end{cases}$$

Calculons séparément les deux termes E_1^2 et E_2^2 .

Calcul du 1^o terme E_1^2

$$E_1^2 = \sum_{i=1}^M 2 \left[h_{ii}^2 + (C_i^{+0} h^0 C_i^2 + C_i^{+2} h^0 C_i^0) + (C_i^{+1} h^1 C_i^0 + C_i^{+1} h^0 C_i^1 + C_i^{+0} h^1 C_i^1) \right]$$

Explicitons le terme $C_i^{+0} h^0 C_i^2$ et son adjoint $C_i^{+2} h^0 C_i^0$,

$$C_i^{+0} h^0 C_i^2 = C_i^{+0} (F^0 - G^0) C_i^2, \text{ puis } C_i^{+2} h^0 C_i^0 = C_i^{+0} F^0 C_i^2 - C_i^{+0} G^0 C_i^2,$$

$$\text{et encore } C_i^{+0} h^0 C_i^2 = e_i^0 C_i^{+0} S^0 C_i^2 - C_i^{+0} G^0 C_i^2$$

$$\text{Son adjoint s'écrit } C_i^{+2} h^0 C_i^0 = e_i^0 C_i^{+2} S^0 C_i^0 - C_i^{+2} G^0 C_i^0$$

La somme des deux termes fournit,

$$C_i^{+0} h^0 C_i^2 + C_i^{+2} h^0 C_i^0 = e_i^0 (C_i^{+0} S^0 C_i^2 + C_i^{+2} S^0 C_i^0) - (C_i^{+0} G^0 C_i^2 + C_i^{+2} G^0 C_i^0)$$

Utilisons la condition d'orthonormalisation à l'ordre deux,

$$C_i^{+2} S^0 C_i^0 + C_i^{+0} S^2 C_i^0 + C_i^{+0} S^0 C_i^2 + C_i^{+1} S^1 C_i^0 + C_i^{+1} S^0 C_i^1 + C_i^{+0} S^1 C_i^1 = 0$$

Ce qui permet d'avoir la relation,

$$(C_i^{+2} S^0 C_i^0 + C_i^{+0} S^0 C_i^2) = -(S_{ii}^2 + C_i^{+1} S^1 C_i^0 + C_i^{+1} S^0 C_i^1 + C_i^{+0} S^1 C_i^1)$$

En remplaçant dans la relation précédente on obtient,

$$C_i^{+0}h^0C_i^2 + C_i^{+2}h^0C_i^0 = -e_i^0(S_{ii}^2 + C_i^{+1}S^1C_i^0 + C_i^{+1}S^0C_i^1 + C_i^{+0}S^1C_i^1) - (C_i^{+0}G^0C_i^2 + C_i^{+2}G^0C_i^0)$$

Remplaçant cette dernière expression dans l'équation donnant E_1^2 et l'ordonnant, il vient,

$$E_1^2 = \sum_{i=1}^M 2[(h_{ii}^2 - e_i^0S_{ii}^2) + C_i^{+1}(h^1 - e_i^0S^1)C_i^0 + C_i^{+0}(h^1 - e_i^0S^1)C_i^1 + C_i^{+1}(h^0 - e_i^0S^0)C_i^1 - (C_i^{+0}G^0C_i^2 + C_i^{+2}G^0C_i^0)]$$

Explicitons le terme $C_i^{+1}(h^0 - e_i^0S^0)C_i^1$

D'après l'équation de perturbation au 1^o ordre,

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

En introduisant $F^0 = h^0 + G^0$ et $F^1 = h^1 + G^1$ il vient,

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

ou encore $h^0C_i^1 - e_i^0S^0C_i^1 = e_i^1S^0C_i^0 + e_i^0S^1C_i^0 - h^1C_i^0 - G^0C_i^1 - G^1C_i^0$

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

Et enfin,

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

En remplaçant dans l'expression de E_1^2 et après réarrangement il vient, $E_1^2 = E_h^2 + E_G^2$

En ayant posé, $E_h^2 = \sum_{i=1}^M 2[(h_{ii}^2 - e_i^0S_{ii}^2) + C_i^{+0}(h^1 - e_i^0S^1)C_i^1 + e_i^1C_i^{+1}S^0C_i^0]$

$$E_G^2 = \sum_{i=1}^M -2[C_i^{+1}G^0C_i^1 + C_i^{+1}G^1C_i^0 + C_i^{+0}G^0C_i^2 + C_i^{+2}G^0C_i^0]$$

Calcul du 2^o terme E_2^2

$$E_2^2 = \sum_{i=1}^M (C_i^{+2}G^0C_i^0 + C_i^{+0}G^2C_i^0 + C_i^{+0}G^0C_i^2 + C_i^{+1}G^1C_i^0 + C_i^{+1}G^0C_i^1 + C_i^{+0}G^1C_i^1)$$

En rassemblant les termes et en sachant $G_{ii}^2 = C_i^{+0}G^2C_i^0$ on a,

$$E_2^2 = \sum_{i=1}^M [G_{ii}^2 + (C_i^{+1}G^1C_i^0 + C_i^{+0}G^1C_i^1) + (C_i^{+2}G^0C_i^0 + C_i^{+0}G^0C_i^2 + C_i^{+1}G^0C_i^1)]$$

Etablissons la somme $E_2^2 + E_G^2$,

$$E_2^2 + E_G^2 = \sum_{i=1}^M [G_{ii}^2 + (C_i^{+0}G^1C_i^1 - C_i^{+1}G^1C_i^0) - C_i^{+2}G^0C_i^0 - C_i^{+0}G^0C_i^2 - C_i^{+1}G^0C_i^1]$$

Essayons d'exprimer d'une autre manière $G_{ii}^2 = C_i^{*0} G^2 C_i^0$, puis $\sum_{i=1}^M G_{ii}^2$.

$$G_{ii}^2 = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} G_{rs}^2 C_{is}^0 \text{ et donc } \sum_{i=1}^M G_{ii}^2 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} G_{rs}^2 C_{is}^0$$

En écrivant $G_{rs} = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu} \cdot g_{rstu}$, avec $P_{tu} = \sum_{j=1}^M 2C_{jt}^* C_{ju}$,

$$\text{On obtient } G_{rs} = \sum_{j=1}^M \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n 2C_{jt}^* C_{ju} \cdot g_{rstu}$$

La perturbation du 2^o ordre donne,

$$G_{rs}^2 = \sum_{j=1}^M \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n 2 \left[C_{jt}^{*2} C_{ju}^0 g_{rstu}^0 + C_{jt}^{*0} C_{ju}^2 g_{rstu}^0 + C_{jt}^{*0} C_{ju}^0 g_{rstu}^2 + \right. \\ \left. + C_{jt}^{*1} C_{ju}^1 g_{rstu}^0 + C_{jt}^{*1} C_{ju}^0 g_{rstu}^1 + C_{jt}^{*0} C_{ju}^1 g_{rstu}^1 \right]$$

$$\text{Exprimant } \sum_{i=1}^M G_{ii}^2 \text{ il vient } \sum_{i=1}^M G_{ii}^2 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} G_{rs}^2 C_{is}^0$$

Remplaçons G_{rs}^2 par son expression,

$$\sum_{i=1}^M G_{ii}^2 = \sum_{i,j}^M \sum_{r,s,t,u}^n 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 \left[C_{jt}^{*2} C_{ju}^0 g_{rstu}^0 + C_{jt}^{*0} C_{ju}^2 g_{rstu}^0 + C_{jt}^{*0} C_{ju}^0 g_{rstu}^2 + \right. \\ \left. + C_{jt}^{*1} C_{ju}^1 g_{rstu}^0 + C_{jt}^{*1} C_{ju}^0 g_{rstu}^1 + C_{jt}^{*0} C_{ju}^1 g_{rstu}^1 \right]$$

Cette relation se décompose en six termes $X_i (i = 1,6)$ qu'on calculera séparément.

$$\sum_{i=1}^M G_{ii}^2 = \sum_{t=1}^6 X_t$$

$$X_1 = \sum_{i,j}^M \sum_{r,s,t,u}^n 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 C_{jt}^{*2} C_{ju}^0 g_{rstu}^0$$

$$X_2 = \sum_{i,j}^M \sum_{r,s,t,u}^n 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 C_{jt}^{*0} C_{ju}^2 g_{rstu}^0$$

$$X_3 = \sum_{i,j}^M \sum_{r,s,t,u}^n 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 C_{jt}^{*0} C_{ju}^0 g_{rstu}^2$$

$$X_4 = \sum_{i,j}^M \sum_{r,s,t,u}^n 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 C_{jt}^{*1} C_{ju}^1 g_{rstu}^0$$

$$X_5 = \sum_{i,j}^M \sum_{r,s,t,u}^n 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 C_{jt}^{*1} C_{ju}^0 g_{rstu}^1$$

$$X_6 = \sum_{i,j}^M \sum_{r,s,t,u}^n 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 C_{jt}^{*0} C_{ju}^1 g_{rstu}^1$$

La technique de calcul étant identique pour tous les termes, on se contentera de présenter celui de X_1 .

En procédant aux permutations d'indice suivant: $i \leftrightarrow j$, $r \leftrightarrow t$, $s \leftrightarrow u$

$$\text{On obtient } X_1 = \sum_{ij}^M \sum_{rstu}^n 2C_{jt}^{*0} C_{ju}^0 C_{ir}^{*2} C_{is}^0 \cdot g_{turs}^0$$

Les électrons étant indiscernables, d'où $g_{turs}^0 = g_{rstu}^0$, et en introduisant la matrice densité à

$$\text{l'ordre zéro } P_{tu}^0 = \sum_{i=1}^M 2C_{jt}^{*0} C_{ju}^0 \text{ il vient,}$$

$$X_1 = \sum_{i=1}^M \sum_{rstu}^n P_{tu}^0 C_{ir}^{*2} C_{is}^0 \cdot g_{rstu}^0, \text{ ou encore } X_1 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*2} G_{rs}^0 C_{is}^0$$

$$\text{et enfin } X_1 = \sum_{i=1}^M C_i^{+2} G^0 C_i^0$$

En traitant de la même manière les autres termes X_i , on obtient ainsi,

$$X_2 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} G_{rs}^0 C_{is}^2 \text{ et } X_2 = \sum_{i=1}^M C_i^{+0} G^0 C_i^2$$

$$X_3 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} \overline{G}_{rs}^2 C_{is}^0 \text{ et } X_3 = \sum_{i=1}^M C_i^{+0} \overline{G}^2 C_i^0$$

$$X_4 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*1} G_{rs}^0 C_{is}^1 \text{ et } X_4 = \sum_{i=1}^M C_i^{+1} G^0 C_i^1$$

$$X_5 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*1} \overline{G}_{rs}^1 C_{is}^0 \text{ et } X_5 = \sum_{i=1}^M C_i^{+1} \overline{G}^1 C_i^0$$

$$X_6 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} \overline{G}_{rs}^1 C_{is}^1 \text{ et } X_6 = \sum_{i=1}^M C_i^{+0} \overline{G}^1 C_i^1$$

Rappelons que dans notre notation nous avons suggéré,

$$\overline{G}_{rs}^1 = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu}^0 g_{rstu}^1 \text{ et } \overline{G}_{rs}^2 = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu}^0 g_{rstu}^2$$

En faisant la somme des $X_i (i=1,6)$ on obtient,

$$\sum_{i=1}^M G_{ii}^2 = \sum_{i=1}^M [C_i^{+2} G^0 C_i^0 + C_i^{+0} G^0 C_i^2 + C_i^{+0} \overline{G}^2 C_i^0 + \\ + C_i^{+1} G^0 C_i^1 + C_i^{+1} \overline{G}^1 C_i^0 + C_i^{+0} \overline{G}^1 C_i^1]$$

Remplaçons l'expression de $\sum_{i=1}^M G_{ii}^2$ dans celle donnant $E_2^2 + E_G^2$ on a,

$$E_2^2 + E_G^2 = \sum_{i=1}^M \left[(C_i^{+0} G^1 C_i^1 - C_i^{+1} G^1 C_i^0) + C_i^{+0} \overline{G}^2 C_i^0 + C_i^{+1} \overline{G}^1 C_i^0 + C_i^{+0} \overline{G}^1 C_i^1 \right]$$

Ajoutant E_h^2 à $E_2^2 + E_G^2$ et ordonnant, on aboutit à la relation exprimant E^2 ,

$$E^2 = \sum_{i=1}^M \left[2 \left(h_{ii}^2 - e_i^0 S_{ii}^2 + \frac{1}{2} \overline{G}_{ii}^2 \right) + 2C_i^{+0} \left(h^1 - e_i^0 S^1 + \frac{1}{2} \overline{G}^1 \right) C_i^1 + \right. \\ \left. + 2C_i^{+1} \left(e_i^1 S^0 + \frac{1}{2} \overline{G}^1 \right) C_i^0 + (C_i^{+0} G^1 C_i^1 - C_i^{+1} G^1 C_i^0) \right]$$

Essayons d'exprimer $(C_i^{+0} G^1 C_i^1 - C_i^{+1} G^1 C_i^0)$

Partant de la relation $F^1 = h^1 + G^1$, on a $G^1 = F^1 - h^1$

Multipliant à gauche par C_i^{+0} et à droite par C_i^1 , il vient $C_i^{+0} G^1 C_i^1 = C_i^{+0} F^1 C_i^1 - C_i^{+0} h^1 C_i^1$

Or, d'après l'équation pseudo séculaire à l'ordre un,

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

On peut écrire $F^1 C_i^0 = e_i^1 S^0 C_i^0 + e_i^0 S^1 C_i^0 + e_i^0 S^0 C_i^1 - F^0 C_i^1$

En appliquant la relation d'adjonction, on aura,

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

Multipliant à droite par C_i^1 , il vient,

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

Ensuite,

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

Remarquant que le terme $C_i^{+1} G^1 C_i^0$ est l'adjoint de $C_i^{+0} G^1 C_i^1$, on tire,

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

La somme des deux expressions donne,

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

En remplaçant cette dernière expression dans celle de E^2 et en arrangeant, on a,

$$E^2 = \sum_{i=1}^M \left[2 \left(h_{ii}^2 - e_i^0 S_{ii}^2 + \frac{1}{2} \overline{G}_{ii}^2 \right) + C_i^{+0} (h^1 + e_i^1 S^0 - e_i^0 S^1 + \overline{G}^1) C_i^1 + \right. \\ \left. + C_i^{+1} (h^1 + e_i^1 S^0 - e_i^1 S^0 + \overline{G}^1) C_i^0 \right]$$

Pour simplifier, posons $\tilde{h}^1 = h^1 - e_i^0 S^1 + \bar{G}^1$

Il vient alors,

$$E^2 = \sum_{i=1}^M \left[2 \left(h_{ii}^2 - e_i^0 S_{ii}^2 + \frac{1}{2} \bar{G}_{ii}^2 \right) + C_i^{+0} \tilde{h}^1 C_i^1 + C_i^{+1} \tilde{h}^1 C_i^0 + e_i^1 \left(C_i^{+0} S^0 C_i^1 + C_i^{+1} S^0 C_i^0 \right) \right]$$

Or, la condition de normalisation au 1^o ordre permet d'écrire,

$$C_i^{+1} S^0 C_i^0 + C_i^{+0} S^1 C_i^0 + C_i^{+0} S^0 C_i^1 = 0$$

Et donc $C_i^{+1} S^0 C_i^0 + C_i^{+0} S^0 C_i^1 = -S_{ii}^1$

Remplaçant dans l'expression de E^2 , on aura,

$$E^2 = \sum_{i=1}^M \left[2 \left(h_{ii}^2 - e_i^0 S_{ii}^2 - \frac{1}{2} e_i^1 S_{ii}^1 + \frac{1}{2} \bar{G}_{ii}^2 \right) + C_i^{+0} \tilde{h}^1 C_i^1 + C_i^{+1} \tilde{h}^1 C_i^0 \right]$$

Posant enfin $\tilde{h}^2 = h^2 - e_i^0 S^2 - \frac{1}{2} e_i^1 S^1 + \frac{1}{2} \bar{G}^2$, on obtient,

$$E^2 = \sum_{i=1}^M \left[2 C_i^{+0} \tilde{h}^2 C_i^0 + C_i^{+0} \tilde{h}^1 C_i^1 + C_i^{+1} \tilde{h}^1 C_i^0 \right]$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} \tilde{h}^1 = h^1 - e_i^0 S^1 + \bar{G}^1 \\ \tilde{h}^2 = h^2 - e_i^0 S^2 - \frac{1}{2} e_i^1 S^1 + \frac{1}{2} \bar{G}^2 \end{cases}$$

Expression de l'énergie du 2^o ordre E^2 sur une base LCAO

$$E^2 = \sum_{i=1}^M 2 C_i^{+0} \tilde{h}^2 C_i^0 + \sum_{i=1}^M \left(C_i^{+0} \tilde{h}^1 C_i^1 + C_i^{+1} \tilde{h}^1 C_i^0 \right)$$

Développons séparément les deux sommations.

$$\sum_{i=1}^M 2 C_i^{+0} \tilde{h}^2 C_i^0 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n 2 C_{ir}^{*0} \tilde{h}_{rs}^2 C_{is}^0$$

$$\text{Ou encore } \sum_{i=1}^M 2 C_i^{+0} \tilde{h}^2 C_i^0 = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n \tilde{h}_{rs}^2 \left(\sum_{i=1}^M 2 C_{ir}^{*0} C_{is}^0 \right)$$

$$\text{Et enfin } \sum_{i=1}^M 2 C_i^{+0} \tilde{h}^2 C_i^0 = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n P_{rs}^0 \tilde{h}_{rs}^2$$

D'autre part, sachant,

$$\sum_{i=1}^M C_i^{+0} \tilde{h}^1 C_i^1 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*0} \tilde{h}_{rs}^1 C_{is}^1 \text{ et } \sum_{i=1}^M C_i^{+1} \tilde{h}^1 C_i^0 = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n C_{ir}^{*1} \tilde{h}_{rs}^1 C_{is}^0,$$

Il vient
$$\sum_{i=1}^M \left(C_i^{+0} \tilde{h}^1 C_i^1 + C_i^{+1} \tilde{h}^1 C_i^0 \right) = \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n \left(C_{ir}^{*0} C_{is}^1 + C_{ir}^{*1} C_{is}^0 \right) \tilde{h}_{rs}^1$$

Or, on sait que
$$P_{rs}^1 = \sum_{i=1}^M 2 \left(C_{ir}^{*0} C_{is}^1 + C_{ir}^{*1} C_{is}^0 \right)$$

Et donc
$$\sum_{i=1}^M \left(C_i^{+0} \tilde{h}^1 C_i^1 + C_i^{+1} \tilde{h}^1 C_i^0 \right) = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n P_{rs}^1 \tilde{h}_{rs}^1$$

Finalement
$$E^2 = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n \left(P_{rs}^0 \tilde{h}_{rs}^2 + \frac{1}{2} P_{rs}^1 \tilde{h}_{rs}^1 \right)$$

En rappelant
$$\begin{cases} \tilde{h}_{rs}^2 = h_{rs}^2 - e_i^0 S_{rs}^2 - \frac{1}{2} e_i^1 S_{rs}^1 + \frac{1}{2} \bar{G}_{rs}^2 \\ \tilde{h}_{rs}^1 = h_{rs}^1 - e_i^0 S_{rs}^1 + \bar{G}_{rs}^1 \\ P_{rs}^1 = \sum_{i=1}^M 2 \left(C_{ir}^{*0} C_{is}^1 + C_{ir}^{*1} C_{is}^0 \right) \end{cases}$$

Remarquons que E^2 peut prendre une forme plus explicite par l'introduction de nouvelles matrices;

en effet,
$$\tilde{h}_{rs}^1 = \left(h_{rs}^1 + \bar{G}_{rs}^1 \right) - e_i^0 S_{rs}^1$$

En posant
$$\begin{cases} \bar{h}_{rs}^1 = h_{rs}^1 + \bar{G}_{rs}^1 \\ h_{irs}^1 = -e_i^0 S_{rs}^1 \end{cases}$$
, il vient
$$\tilde{h}_{rs}^1 = \bar{h}_{rs}^1 + h_{irs}^1$$

De la même manière, on aura
$$\tilde{h}_{rs}^2 = \left(h_{rs}^2 + \frac{1}{2} \bar{G}_{rs}^2 \right) - \left(e_i^0 S_{rs}^2 + \frac{1}{2} e_i^1 S_{rs}^1 \right)$$

Posant
$$\begin{cases} \bar{h}_{rs}^2 = h_{rs}^2 + \frac{1}{2} \bar{G}_{rs}^2 \\ h_{irs}^2 = -e_i^0 S_{rs}^2 - \frac{1}{2} e_i^1 S_{rs}^1 \end{cases}$$
, on a
$$\tilde{h}_{rs}^2 = \bar{h}_{rs}^2 + h_{irs}^2$$

En substituant les nouvelles variables $(\bar{h}_{rs}^1, \bar{h}_{rs}^2, h_{irs}^1, h_{irs}^2)$ dans l'expression de E^2 , on arrive à la relation,

$$E^2 = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n \left[\left(P_{rs}^0 \bar{h}_{rs}^2 + \frac{1}{2} P_{rs}^1 \bar{h}_{rs}^1 \right) + \left(P_{rs}^0 h_{irs}^2 + \frac{1}{2} P_{rs}^1 h_{irs}^1 \right) \right]$$

En rappelant les diverses relations,

$$\begin{aligned} \bar{h}_{rs}^1 &= h_{rs}^1 + \bar{G}_{rs}^1, & \bar{h}_{rs}^2 &= h_{rs}^2 + \frac{1}{2} \bar{G}_{rs}^2, & \tilde{h}_{rs}^1 &= \bar{h}_{rs}^1 + h_{irs}^1 \\ h_{irs}^1 &= -e_i^0 S_{rs}^1, & h_{irs}^2 &= -e_i^0 S_{rs}^2 - \frac{1}{2} e_i^1 S_{rs}^1, & \tilde{h}_{rs}^2 &= \bar{h}_{rs}^2 + h_{irs}^2 \end{aligned}$$

Remarque :

On peut se demander pourquoi on a effectué le changement de variables (\tilde{h}^1, h^2) par $(\bar{h}_{rs}^1, \bar{h}_{rs}^2, h_{irs}^1, h_{irs}^2)$. En fait, ce passage conduit à une séparation des matrices S^p (S^1 et S^2) du reste du formalisme, puisque S^p représente l'influence de la perturbation sur la base.

Du reste, si la perturbation n'agit pas sur la base, ces matrices sont nulles et on doit par conséquent retrouver le formalisme classique (où la perturbation n'influe pas sur la base).

Ainsi, en séparant les termes contenant les matrices S^p du reste du formalisme, on peut immédiatement retrouver les formules dans le cadre classique de Mc Weeny.

Introduction de la matrice Q dans le formalisme

La matrice Q est introduite et définie pour une généralisation du formalisme dans le cadre de la modification de la base par la perturbation.

Les éléments de ce matrice sont définis comme suit, $Q_{rs} = \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^* C_{is} e_i$

Les termes d'ordre zéro et un s'obtiennent aisément, d'où,

$$Q_{rs}^0 = \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 e_i^0 \text{ et } Q_{rs}^1 = \sum_{i=1}^M 2[C_{ir}^{*1} C_{is}^0 e_i^0 + C_{ir}^{*0} C_{is}^1 e_i^0 + C_{ir}^{*0} C_{is}^0 e_i^1]$$

Essayons d'exprimer la somme $\left(P_{rs}^0 h_{irs}^2 + \frac{1}{2} P_{rs}^1 h_{irs}^1\right)$ qui apparaît dans l'expression de E^2 en fonction des éléments de Q .

$$\frac{1}{2} P_{rs}^1 h_{irs}^1 = \sum_{i=1}^M (C_{ir}^{*1} C_{is}^0 + C_{ir}^{*0} C_{is}^1) (-e_i^0 S_{rs}^1)$$

$$\text{Ou encore } \frac{1}{2} P_{rs}^1 h_{irs}^1 = -\frac{1}{2} S_{rs}^1 \sum_{i=1}^M 2(C_{ir}^{*1} C_{is}^0 + C_{ir}^{*0} C_{is}^1) e_i^0$$

$$P_{rs}^0 h_{irs}^2 = \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 \left(-e_i^0 S_{rs}^2 - \frac{1}{2} e_i^1 S_{rs}^1\right)$$

$$\text{Et } P_{rs}^0 h_{irs}^2 = -S_{rs}^2 \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 e_i^0 - \frac{1}{2} S_{rs}^1 \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 e_i^1$$

Faisant la somme, on obtient,

$$\left(P_{rs}^0 h_{irs}^2 + \frac{1}{2} P_{rs}^1 h_{irs}^1\right) = -S_{rs}^2 \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 e_i^0 - \frac{1}{2} S_{rs}^1 \sum_{i=1}^M 2[C_{ir}^{*1} C_{is}^0 e_i^0 + C_{ir}^{*0} C_{is}^1 e_i^0 + C_{ir}^{*0} C_{is}^0 e_i^1]$$

$$\text{Remplaçant } Q_{rs}^0 \text{ et } Q_{rs}^1, \text{ on aboutit à } \left(P_{rs}^0 h_{irs}^2 + \frac{1}{2} P_{rs}^1 h_{irs}^1\right) = -Q_{rs}^0 S_{rs}^2 - \frac{1}{2} Q_{rs}^1 S_{rs}^1$$

L'expression de E^2 s'écrit alors,

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

En ayant posé,

$$\bar{h}^1 = h^1 + \bar{G}^1, P_{rs} = \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^* C_{is}$$

$$\bar{h}^2 = h^2 + \frac{1}{2}\bar{G}^2, Q_{rs} = \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^* C_{is} e_i$$

Notons que la détermination de l'énergie du second ordre E^2 nécessite celle des matrices P^1 , Q^0 et Q^1 . Le processus de calcul de la matrice densité du premier ordre P^1 a été déjà décrit précédemment et fait appel, rappelons-le à une technique itérative auto cohérente.

L'expression $Q_{rs}^0 = \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 e_i^0$ montre que le calcul des éléments de Q^0 se fera sans problème, sachant qu'en l'absence de perturbation les spectres des vecteurs propres $\{C_i^0\}$ et des valeurs propres $\{e_i^0\}$ sont connus.

Néanmoins, la détermination des éléments matriciels de Q^1 qui dépendent de la connaissance du spectre $\{C_i^1\}$ nécessite encore un développement.

$$Q_{rs}^1 = \sum_{i=1}^M 2 \left[C_{ir}^{*1} C_{is}^0 e_i^0 + C_{ir}^{*0} C_{is}^1 e_i^0 + C_{ir}^{*0} C_{is}^0 e_i^1 \right]$$

L'ensemble $\{C_i^1\}$ est développé selon le théorème de la base complète, comme

$$C_{ir}^1 = \sum_{j=1}^n a_{ij}^1 C_{jr}^0$$

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

$$\text{Posons } t_{rsij} = 2(a_{ij}^{*1} C_{jr}^{*0} C_{is}^0 + a_{ij}^1 C_{ir}^{*0} C_{js}^0) e_i^0$$

Développant l'expression $\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^n t_{rsij}$, il vient,

$$\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^n t_{rsij} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M t_{rsij} + \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n t_{rsij}, \text{ ou encore,}$$

$$\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^n t_{rsij} = \sum_{i=1}^M t_{rsii} + \sum_{i \langle j}^M (t_{rsij} + t_{rsji}) + \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n t_{rsij}$$

On aura ainsi,

$$Q_{rs}^1 = \sum_{i=1}^M t_{rsii} + \sum_{i \langle j}^M (t_{rsij} + t_{rsji}) + \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n t_{rsij} + \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 e_i^1$$

$$\text{Ou encore } Q_{rs}^1 = X_{rs} + Y_{rs} + Z_{rs} + W_{rs}$$

$$\text{En ayant posé } \left\{ \begin{array}{l} X_{rs} = \sum_{i=1}^M t_{rsii} \quad Y_{rs} = \sum_{i \langle j}^M (t_{rsij} + t_{rsji}) \\ Z_{rs} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n t_{rsij} \quad W_{rs} = \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 e_i^1 \end{array} \right\}$$

Explicitons les différents termes:

Terme t_{rsii}

$$t_{rsii} = 2(a_{ii}^{*1} C_{ir}^{*0} C_{is}^0 + a_{ii}^1 C_{ir}^{*0} C_{is}^0) e_i^0$$

$$\text{Et donc } t_{rsii} = 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 (a_{ii}^{*1} + a_{ii}^1) e_i^0$$

Or, d'après la relation $a_{ii}^{*1} + a_{ii}^1 = -S_{ii}^1$, il vient $t_{rsii} = -2e_i^0 C_{ir}^{*0} C_{is}^0 S_{ii}^1$

$$\text{D'où } X_{rs} = -\sum_{i=1}^M 2C_{ir}^{*0} C_{is}^0 e_i^0 S_{ii}^1$$

Terme $(t_{rsij} + t_{rsji})$

$$(t_{rsij} + t_{rsji}) = 2C_{ir}^{*0} C_{js}^0 (e_i^0 a_{ij}^1 + e_j^0 a_{ji}^{*1}) + 2C_{jr}^{*0} C_{is}^0 (e_i^0 a_{ij}^{*1} + e_j^0 a_{ji}^1)$$

Développons les expressions $(e_i^0 a_{ij}^1 + e_j^0 a_{ji}^{*1})$ et $(e_i^0 a_{ij}^{*1} + e_j^0 a_{ji}^1)$

$$\text{Etant donné la relation } a_{ij}^1 = \frac{F_{ji}^1 - e_i^0 S_{ji}^1}{e_i^0 - e_j^0}$$

$$\text{On a } (e_i^0 a_{ij}^1 + e_j^0 a_{ji}^{*1}) = e_i^0 \frac{F_{ji}^1 - e_i^0 S_{ji}^1}{e_i^0 - e_j^0} + e_j^0 \frac{F_{ij}^{*1} - e_j^0 S_{ij}^{*1}}{e_j^0 - e_i^0}$$

Or, la propriété d'hermiticité des matrices F^1 et S^1 permet d'écrire,

$$F_{ij}^{*1} = F_{ji}^1 \text{ et } S_{ij}^{*1} = S_{ji}^1$$

$$\text{D'où } (e_i^0 a_{ij}^1 + e_j^0 a_{ji}^{*1}) = \frac{1}{e_i^0 - e_j^0} [(e_i^0 - e_j^0) F_{ji}^1 - (e_i^0 - e_j^0)(e_i^0 + e_j^0) S_{ji}^1]$$

$$\text{Et finalement } (e_i^0 a_{ij}^1 + e_j^0 a_{ji}^{*1}) = F_{ji}^1 - (e_i^0 + e_j^0) S_{ji}^1$$

Remarquant que l'expression $(e_i^0 a_{ij}^{*1} + e_j^0 a_{ji}^1)$ est la conjuguée de $(e_i^0 a_{ij}^1 + e_j^0 a_{ji}^{*1})$,

$$\text{il vient naturellement } (e_i^0 a_{ij}^{*1} + e_j^0 a_{ji}^1) = F_{ij}^1 - (e_i^0 + e_j^0) S_{ij}^1$$

Remplaçant dans $(t_{rsij} + t_{rsji})$, on obtient,

$$(t_{rsij} + t_{rsji}) = 2[F_{ji}^1 - (e_i^0 + e_j^0) S_{ji}^1] C_{ir}^{*0} C_{js}^0 + 2[F_{ij}^1 - (e_i^0 + e_j^0) S_{ij}^1] C_{jr}^{*0} C_{is}^0$$

$$D'o\grave{u} \quad Y_{rs} = \sum_{i \langle j}^M \left\{ 2[F_{ji}^1 - (e_i^0 + e_j^0)S_{ji}^1]c_{ir}^{*0}c_{js}^0 + 2[F_{ij}^1 - (e_i^0 + e_j^0)S_{ij}^1]c_{jr}^{*0}c_{is}^0 \right\}$$

Terme t_{rsij}

$$t_{rsij} = 2e_i^0 \frac{(F_{ij}^1 - e_i^0 S_{ij}^1)c_{jr}^{*0}c_{is}^0 + (F_{ji}^1 - e_i^0 S_{ji}^1)c_{ir}^{*0}c_{js}^0}{e_i^0 - e_j^0}$$

$$Z_{rs} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n 2e_i^0 \frac{(F_{ij}^1 - e_i^0 S_{ij}^1)c_{jr}^{*0}c_{is}^0 + (F_{ji}^1 - e_i^0 S_{ji}^1)c_{ir}^{*0}c_{js}^0}{e_i^0 - e_j^0}$$

En r\u00e9sumant enfin, nous obtenons le formulaire suivant,

$$Q_{rs}^1 = X_{rs} + Y_{rs} + Z_{rs} + W_{rs} \quad \left[\begin{array}{l} X_{rs} = -\sum_{i=1}^M 2c_{ir}^{*0}c_{is}^0e_i^0S_{ii}^1 \\ Y_{rs} = \sum_{i \langle j}^M \left\{ 2[F_{ji}^1 - (e_i^0 + e_j^0)S_{ji}^1]c_{ir}^{*0}c_{js}^0 + 2[F_{ij}^1 - (e_i^0 + e_j^0)S_{ij}^1]c_{jr}^{*0}c_{is}^0 \right\} \\ Z_{rs} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n 2e_i^0 \frac{(F_{ij}^1 - e_i^0 S_{ij}^1)c_{jr}^{*0}c_{is}^0 + (F_{ji}^1 - e_i^0 S_{ji}^1)c_{ir}^{*0}c_{js}^0}{e_i^0 - e_j^0} \\ W_{rs} = \sum_{i=1}^M 2c_{ir}^{*0}c_{is}^0e_i^1 \end{array} \right]$$

Remarquons que le calcul de Q^1 n\u00e9cessite celui de F^1 , calcul qui ne pose pas de probl\u00e8me comme discut\u00e9 auparavant.

L'\u00e9nergie sous forme de trace

Ordre un

$$\text{Sachant } E^1 = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n P_{rs}^0 \left(h_{rs}^1 + \frac{1}{2} \bar{G}_{rs}^1 \right) - \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n Q_{rs}^0 S_{rs}^1$$

Les propri\u00e9t\u00e9s d'hermiticit\u00e9 des matrices P^0 et Q^0 permettent d'\u00e9crire,

$$P_{rs}^0 = P_{sr}^{*0} \text{ et } Q_{rs}^0 = Q_{sr}^{*0}$$

$$\text{Et donc } E^1 = \sum_{s=1}^n \left[\sum_{r=1}^n P_{sr}^{*0} \left(h_{rs}^1 + \frac{1}{2} \bar{G}_{rs}^1 \right) \right] - \sum_{s=1}^n \left(\sum_{r=1}^n Q_{sr}^{*0} S_{rs}^1 \right)$$

$$\text{Puis } E^1 = \sum_{s=1}^n \left[P^{*0} \left(h^1 + \frac{1}{2} \bar{G}^1 \right) \right]_{ss} - \sum_{s=1}^n (Q^{*0} S^1)_{ss}$$

Notons que le terme $(Q^{*0} S^1)_{ss}$ repr\u00e9sente l'\u00e9l\u00e9ment de la matrice produit $Q^{*0} S^1$.

Le th\u00e9or\u00e8me des traces permet d'\u00e9crire,

$$E^1 = tr \left[P^{*0} \left(h^1 + \frac{1}{2} \bar{G}^1 \right) - Q^{*0} S^1 \right]$$

Ordre deux

L'expression de l'énergie au second ordre est donnée par,

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

En appliquant exactement le même procédé que pour le cas m=1, on trouve,

$$E^2 = \frac{1}{2} \text{tr} \left[\left(P^{*1} h^1 + 2P^{*0} h^2 \right) + \left(P^{*0} \bar{G}^2 + P^{*1} \bar{G}^1 \right) - \left(2Q^{*0} S^2 + Q^{*1} S^1 \right) \right]$$

III.8- Cas particulier où la perturbation n'agit pas sur la base

Dans ces conditions, on a $S^p = 0$, pour $p \geq 1$; il apparaît évident que tous les termes en G n'interviennent plus dans les différentes expressions établies.

Le tableau suivant permet de comparer notre formalisme à celui plus classique de Mc Weeny, qui en constitue en fait un cas particulier.

Notre formalisme	Formalisme de Mc Weeny ⁽⁶⁻⁸⁾
Introduction des matrices \bar{G}^p , \bar{G}^1 et Q dont les éléments exprimés sur une base LCAO sont donnés par les relations :	
$\bar{G}_{rs}^p = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu}^0 \cdot g_{rstu}^p, \quad G_{rs}^1 = \sum_{t=1}^n \sum_{u=1}^n P_{tu}^1 \cdot g_{rstu}^0,$ $Q_{rs} = \sum_{i=1}^M 2C_{ir}^* C_{is} e_i$	
$e_i^1 = F_{ii}^1 - e_i^0 S_{ii}^1$ $a_{ij}^1 = \frac{F_{ji}^1 - e_i^0 S_{ji}^1}{e_i^0 - e_j^0}$ $a_{ij}^{*1} + a_{ji}^1 = -S_{ij}^1$	$e_i^1 = F_{ii}^1$ $a_{ij}^1 = \frac{F_{ji}^1}{e_i^0 - e_j^0}$ $a_{ij}^{*1} + a_{ji}^1 = 0$
$P^1 = \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n 2 \left[\frac{F_{ij}^1 - e_i^0 S_{ij}^1}{e_i^0 - e_j^0} C_i^0 C_j^{+0} + \frac{F_{ji}^1 - e_i^0 S_{ji}^1}{e_i^0 - e_j^0} C_j^0 C_i^{+0} \right]$ $- \sum_{i=1}^M 2C_i^{+0} S_{ii}^1 C_i^0 - \sum_{i(j)}^M 2(C_j^{+0} S_{ij}^1 C_i^0 + C_i^{+0} S_{ji}^1 C_j^0)$	$P^1 = \sum_{i=1}^M \sum_{j=M+1}^n 2 \left[\frac{F_{ij}^1}{e_i^0 - e_j^0} C_i^0 C_j^{+0} + \frac{F_{ji}^1}{e_i^0 - e_j^0} C_j^0 C_i^{+0} \right]$
$F_{ij}^1 = C_i^{+0} F^1 C_j^0$ $F_{ij}^1 = h_{ij}^1 + \bar{G}_{ij}^1 + G_{ij}^1$	$F_{ij}^1 = C_i^{+0} F^1 C_j^0$ $F_{ij}^1 = h_{ij}^1 + G_{ij}^1$
$E^1 = \text{tr} \left[P^{*0} \left(h^1 + \frac{1}{2} \bar{G}^1 \right) - Q^{*0} S^1 \right]$	$E^1 = \text{tr} (P^{*0} h^1)$
$E^2 = \frac{1}{2} \text{tr} \left[\left(P^{*1} h^1 + 2P^{*0} h^2 \right) + \left(P^{*0} \bar{G}^2 + P^{*1} \bar{G}^1 \right) - \left(2Q^{*0} S^2 + Q^{*1} S^1 \right) \right]$	$E^2 = \frac{1}{2} \text{tr} (P^{*1} h^1 + 2P^{*0} h^2)$

III.9- conclusion

Dans cette partie de notre thèse, nous avons complètement développé un formalisme original, faisant suite à celui établi par Mc Weeny⁽⁶⁾, concernant la méthode des perturbations. Pour ce faire, nous avons tenu compte explicitement de la dépendance de la base LCAO vis-à-vis d'une perturbation externe (se rappeler l'approche GIAO) et l'avons traité comme une perturbation

modifiant cette base au premier et au deuxième ordre.

Nous avons pu établir au prix d'un effort considérable les expressions des énergies perturbées du premier et du second ordre (se rappeler les définitions des paramètres de RMN). Nos résultats montrent que l'approche de Mc Weeny constitue un cas particulier de notre formalisme beaucoup plus général.

Bibliographie

1. H. Eyring, J. Walter et G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1944).
2. H. F. Hamerka, *Advanced Quantum Chemistry*, Addison-Wesley Eds, Boston(1965).
3. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179 (1960).
4. M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, Mc Gray-Hill, New York (1969).
5. J-A. Pople et D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, Mc Gray-Hill, New York (1970).
6. R. Mc Weeny, *Phys. Rev.*, **126**, 1028 (1962).
7. R. Mc Weeny, *Chem. Phys. Lett.*, **25**, 1567 (1968).
8. G. Diercksen et R. Mc Weeny, *J. Chem.*, **44**, 3554 (1966).

Chapitre IV

Calcul en méthode DFT des paramètres de RMN de quelques molécules simples et des composés $\text{Os}(\text{CO})_4$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_4(\text{CO})_{15}$ et $\text{Os}_5(\text{CO})_{18}$

IV.1- Introduction

IV.2- Optimisation de la géométrie moléculaire

IV.3- Fréquences de vibration et grandeurs thermodynamiques

IV.4- Calcul des paramètres de RMN

IV.4a- Quelques molécules simples

IV.4b- Composés clusters renfermant l'Osmium

IV.5- Conclusion

Bibliographie

IV.1- Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé la méthode DFT ⁽¹⁻⁶⁾, à travers le code ADF ⁽⁷⁻¹¹⁾, pour lequel il nous semble utile de signaler plusieurs caractéristiques .

Il existe dans ce cadre plusieurs types de fonctionnelles XC ⁽¹²⁻¹⁷⁾ qui définissent le type de potentiel d'échange et de corrélation appliqué durant le processus SCF, utilisé en technique DFT; ce potentiel détermine la qualité des orbitales de Kohn-Sham (KS) ^(3-6,18, 19) et la géométrie moléculaire. Plusieurs auteurs y ont contribué depuis ces dernières années (voir **Tableau 1**).

Tableau 1: *Fonctionnelles XC⁽¹²⁻¹⁷⁾ disponibles en ADF*

LDA	Vosko, Wilk et Nusair
GGA - BP	Becke - Perdew
GGA - PW91	Perdew – Wang 1991
GGA - mPW	PW91, modifiée par Adamo et Barone
GGA - BLYP	Echange de Becke avec la corrélation LYP
GGA - PBE	Perdew – Burke - Ernzerhof
GGA - RPBE	PBE avec échange par Zhang et Wang
GGA - revPBE	PBE avec échange par Hammer et al.
GGA - mPBE	PBE modifiée par Adamo et Barone
GGA - OLYP	Echange OPTX avec la corrélation LYP
GGA - OPBE	Echange OPTX avec la corrélation PBE
GGA - LB94	Van Leeuwen – Baerends (1994)
GGA - SAOP	Shipper et al. (2000)

Le code ADF utilise plusieurs sortes de bases d'Orbitales Atomiques contractées ⁽²⁰⁾, qui vont de la simple zêta à la triple zêta avec deux O.A de polarisation et dont un aperçu est présenté dans le **Tableau 2**.

Tableau 2: *Bases disponibles⁽²⁰⁾*

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

Le **Tableau 3** présente les différents types de coeur gelé ^(7- 9) utilisées en ADF. Il est ainsi possible de choisir pour les différents atomes qui constituent la molécule un coeur 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.

Tableau 3: Type de coeur⁽⁷⁻⁹⁾

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

Le code ADF intègre, outre les calculs simples non-relativistes, une approche relativiste⁽²¹⁻²⁴⁾, tenant compte de deux sortes de formalisme construits sur la base d'un hamiltonien de type Zora ou de type Pauli (voir **Tableau 4**).

Tableau 4: Relativité⁽²¹⁻²⁴⁾

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

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés au problème de l'optimisation de la géométrie moléculaire de quelques molécules simples et de composés clusters d'Osmium ($Z=76$) (6^o ligne, Colonne VIII du tableau périodique). Nous avons considéré les diverses variantes disponibles en ADF, à travers le choix des fonctionnelles d'échange -corrélation, des bases d'O.A et du type de coeur; l'option relativiste a également été prise en compte. Une approche comparative est ainsi présentée.

Puisque le code ADF permet le traitement des fréquences de vibration IR et des grandeurs thermodynamiques moléculaires, il nous a semblé utile de présenter les résultats des calculs réalisés sur quelques molécules. Ainsi, une brève discussion est présentée en deuxième partie.

Enfin, dans une troisième partie, nous procédons aux calculs des paramètres de RMN (essentiellement les constantes d'écran magnétique et les constantes de couplage spin-spin nucléaires). L'approche qui y est développée est identique à la première partie de ce chapitre. Les calculs réalisés tiennent compte des options disponibles en ADF; nous avons particulièrement tenu compte des effets relativistes de Dirac et montré leur aspect non négligeable dans le cadre des composés renfermant des atomes lourds (composés de l'Osmium).

IV.2- Optimisation de la géométrie moléculaire

Il nous a semblé utile de tester les diverses fonctionnelles disponibles en ADF. Notre choix s'est porté sur trois molécules simples diatomiques. Nous avons dans ces conditions utilisé une base large (Triple Zêta, avec deux orbitales polarisées) et avons opté pour la prise en compte de tous les électrons (pas de coeur gelé).

Ainsi, dans un premier temps, nous avons considéré la molécule H_2 dans une géométrie standard. Les résultats indiquent simplement que la qualité de la fonctionnelle utilisée dans le cadre de cette molécule ne joue pas un rôle fondamental, étant donné que les énergies de liaison ne présentent pas une différence notable (**Tableau1**).

L'optimisation de la distance intra-moléculaire de N_2 et de CO dans le cadre de ces différentes fonctionnelles fournit des énergies de liaisons presque identiques, sauf pour le modèle LB94 et surtout pour SOAP pour lequel cette distance est sous-estimée, et qui s'avèrent à notre sens inappropriées (**Tableau2** et **Tableau3**).

Pour la molécule hétéro nucléaire CO (**Tableau3**), nous avons en plus d'une optimisation

géométrique utilisant les différentes fonctionnelles, réalisé un calcul relativiste, afin d'en juger l'effet. Il apparaît clairement que dans le cadre des atomes légers, la relativité ne joue pas de rôle fondamental, puisque on obtient des résultats quasi-similaires.

Le **tableau4** présente l'optimisation géométrique pour la molécule de méthane; les calculs ont été réalisés en base Triple Zêta polarisée (Tzp) avec un coeur gelé moyen (1s pour l'atome de Carbone).

Les résultats montrent de façon significative que les quatre approches utilisées (non relativiste, relativiste **Zero Order Relativistic Approximation** et relativiste scalaire de formalisme type Zora et Pauli) sont quasi-identiques, et que dans ce cadre il est superflu de tenir compte des effets relativistes.

Un autre test d'optimisation de géométrie portant sur la molécule d'ammoniaque conduit aux mêmes remarques que précédemment, à savoir la similitude des résultats dans les différentes approximations (**Tableau5**).

Les clusters organométalliques avec un coeur métallique plan sont peu nombreux dans la nature. Le cluster $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, l'un des premiers à être synthétisé⁽²⁵⁾ en 1962 et dont la structure par diffraction des rayons X a été déterminée⁽²⁶⁾ en 1976 présente un coeur métallique triangulaire régulier plan. En 1987, B. Einstein et al.⁽²⁷⁾ ont synthétisé le premier cluster tétra nucléaire $\text{Os}_4(\text{CO})_{15}$, dont ils ont analysé la structure. Un peu plus tard, le composé $\text{Os}_5(\text{CO})_{18}$ a été mis en évidence et parfaitement élucidé structurellement⁽²⁸⁾.

Dans deux articles récents^(29,30), nous avons étudié au moyen de la simple méthode de Hückel étendue la structure électronique de ces divers clusters organométalliques. Dans ce cadre, nous avons traité ces composés comme résultant de l'interaction d'entités accolées par des arêtes communes et nous avons appliqué la règle de condensation des polyèdres de Mingos⁽³¹⁾ au comptage électronique de ces clusters.

Il nous a semblé intéressant de traiter ces composés en méthode DFT à travers le code ADF, en faisant une optimisation de géométrie et ensuite en calculant leurs propriétés magnétiques, d'autant plus que l'élément Osmium ($Z=76$) comporte des orbitales de type p et f. Dans tous nos calculs contenant cet atome, nous avons considéré un coeur gelé à 46 électrons ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$), pour un nombre d'électrons de valence égal à 30 ($5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^6 6s^2$).

Le **schéma.1** représente l'espèce moléculaire hypothétique $\text{Os}(\text{CO})_4$, de symétrie C_{2v} présentant une paire de groupements CO axiaux et deux autres paires équilatéraux.

Les résultats du **Tableau6** montrent que les liaisons Os-Céq sont légèrement supérieures aux liaisons Os-Cax., à l'inverse des liaisons (C-O)éq et (C-O)ax., et que l'introduction de la relativité a tendance à diminuer les premières contrairement aux secondes liaisons. Les angles (Os-Cax.-Oax.) et (Os-Céq.-Céq.) montrent un défaut d'alignement des trois types d'atomes, évalués respectivement à 168° et 174° qui restent dans les deux cas pratiquement inchangées dans l'option relativiste.

L'énergie de liaison semble ne pas être perturbée par l'introduction des effets relativistes.

Schéma.1: *Molécule Os (CO)₄ optimisée*

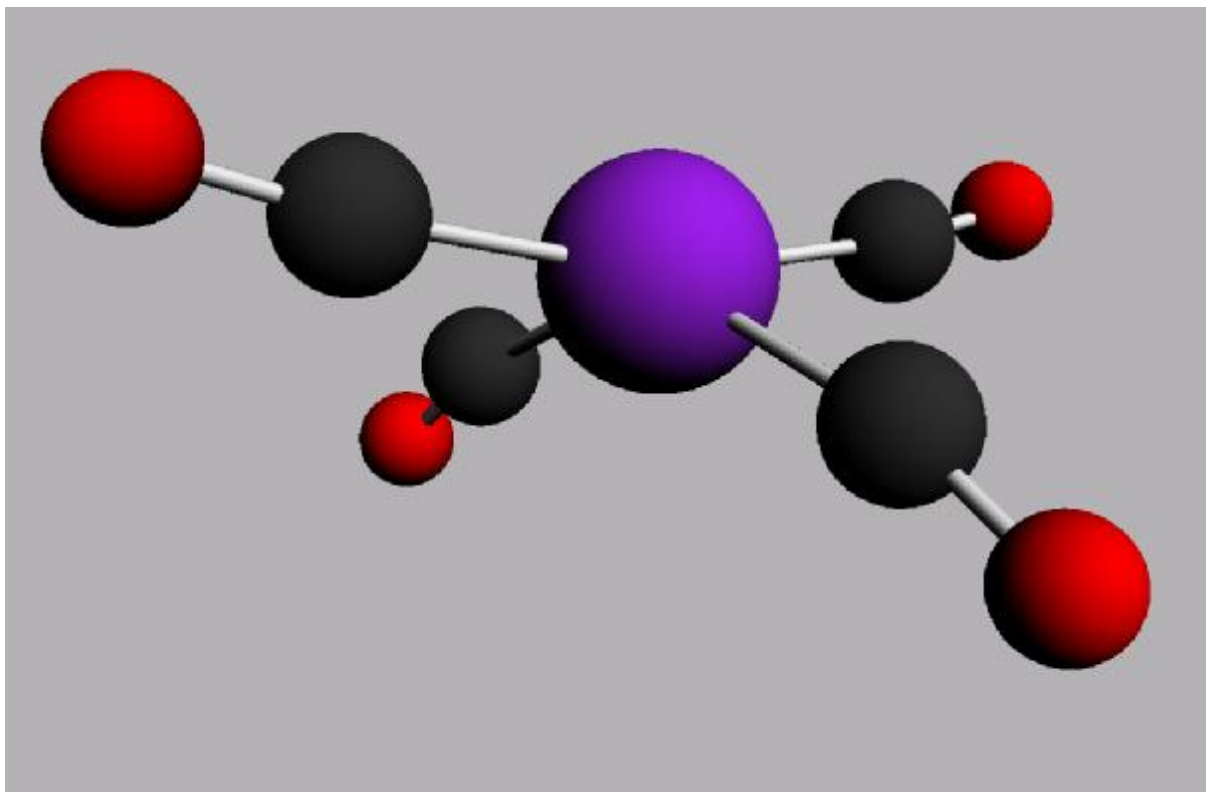
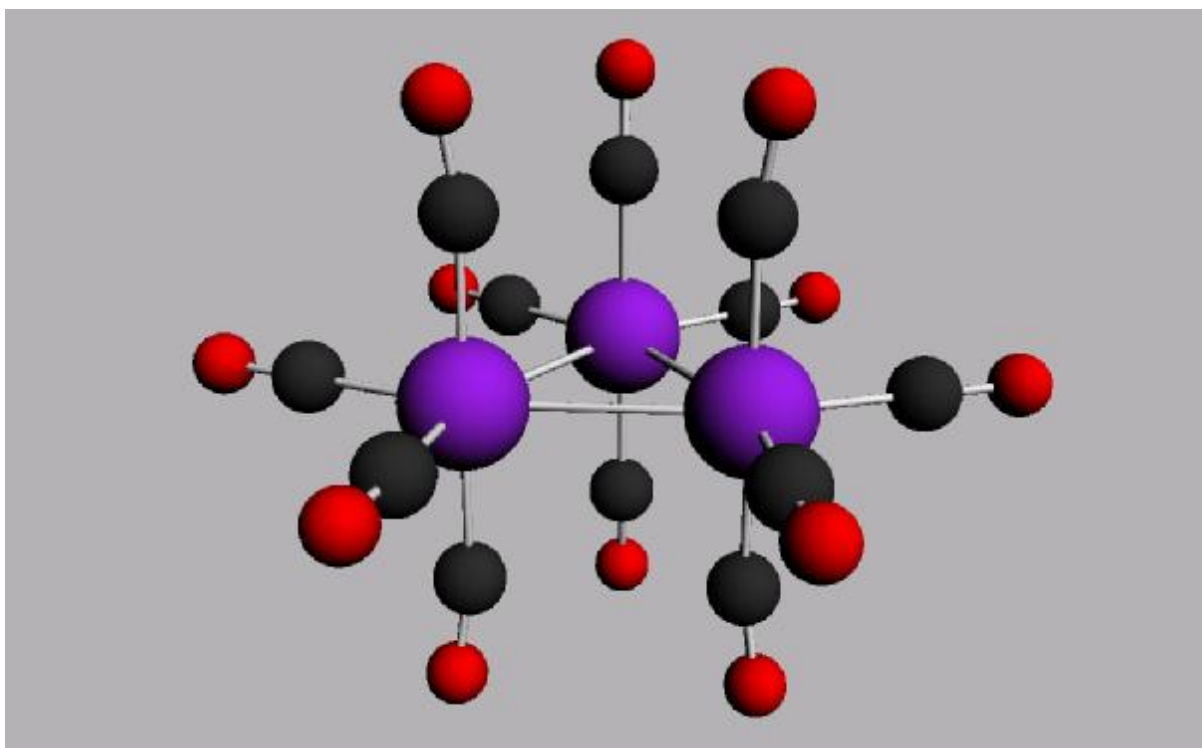


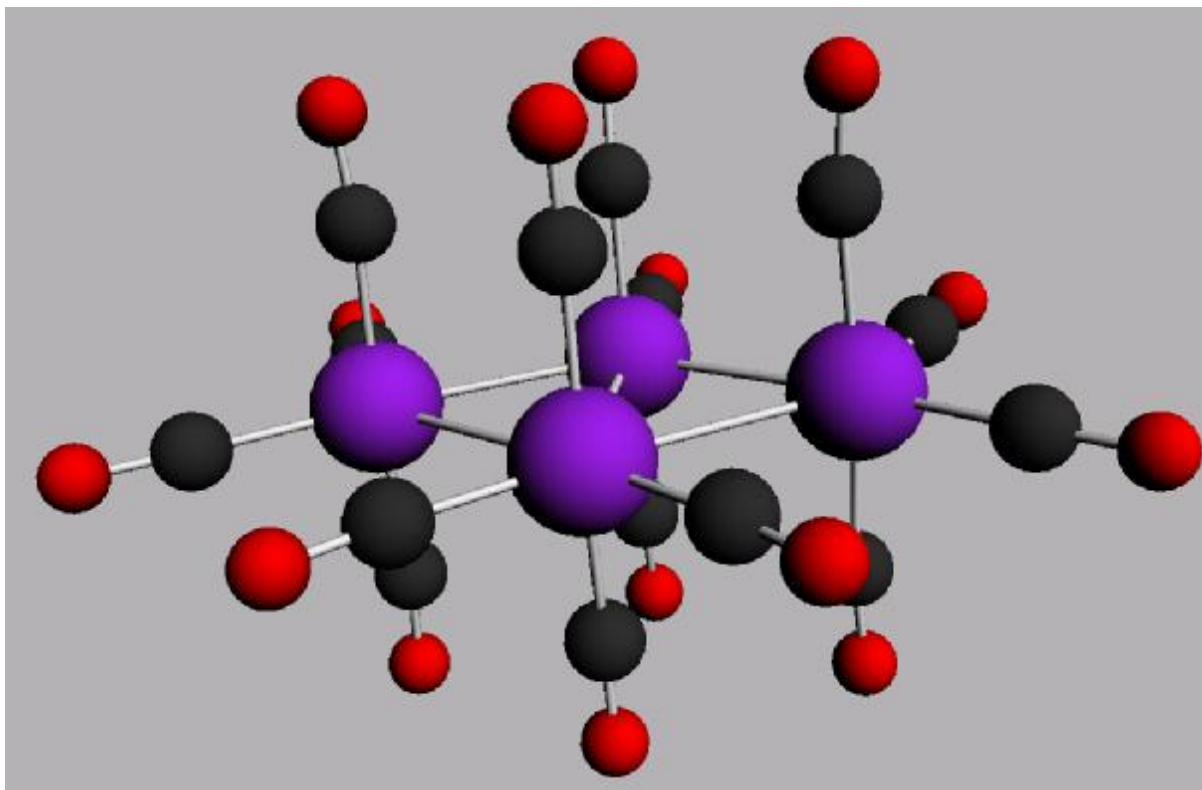
Schéma.2: *Molécule Os₃(CO)₁₂ optimisée*



La molécule Os₃(CO)₁₂ est illustrée par le **Schéma.2**; signalons que le coeur métallique formé par les trois atomes d'Osmium conserve dans tous les cas sa planéité. On remarque (**Tableau7**)

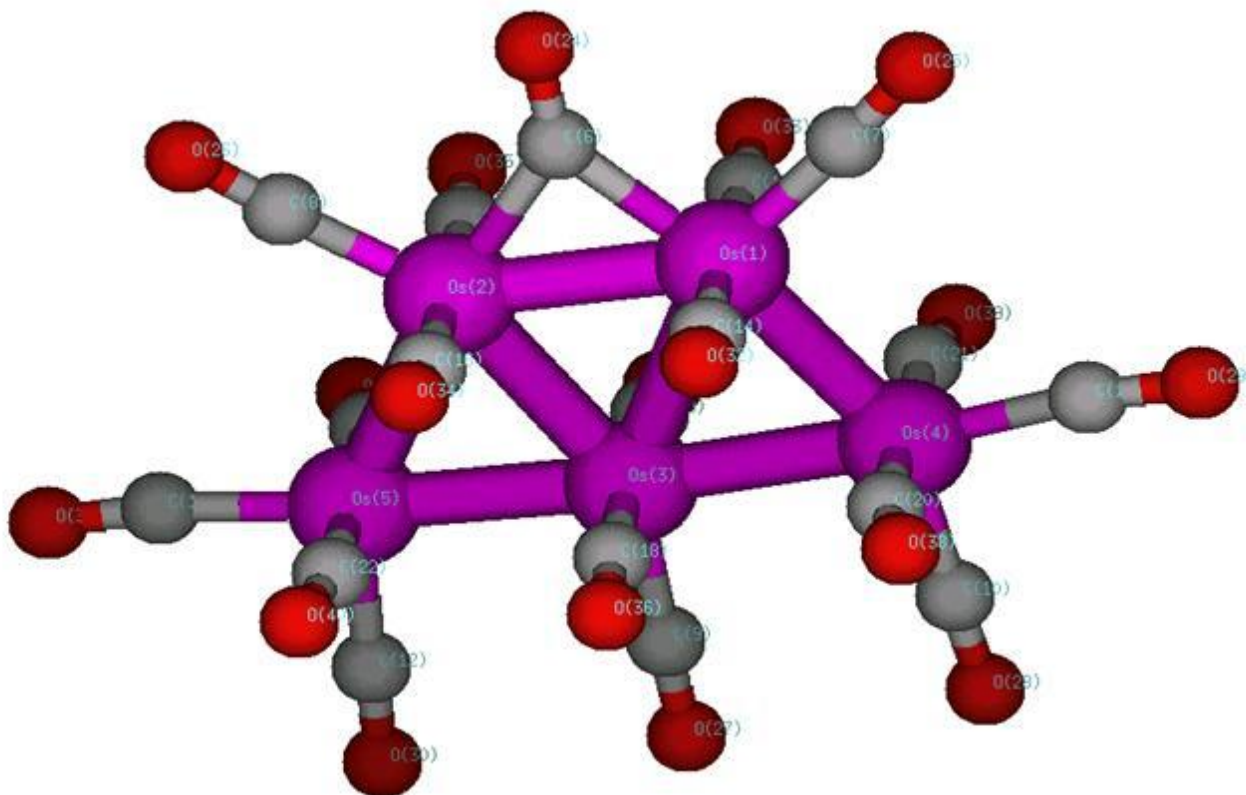
que pratiquement toutes les longueurs de liaison sont légèrement surévaluées par rapport aux données expérimentales (en Dirac elles sont assez raisonnables). Notons aussi qu'il apparaît un angle parfaitement droit entre les deux orientations équatoriale et axiale, et que la linéarité des liaisons Os-C-O est beaucoup plus prononcée pour la première.

Schéma.3: *Molécule Os₄(CO)₁₅ optimisée*



Le **Schéma.3** représente la molécule Os₄(CO)₁₅ optimisée et dont la structure métallique est quasi plane, comme le montre les résultats du **Tableau8**. Les longueurs de liaison métal-métal sont généralement surestimées par rapport aux valeurs expérimentales, mais reflètent néanmoins le fait que la distance diagonale soit intermédiaire entre les deux distances adjacentes. Paradoxalement, notons que la qualité de ces distances diminue de gauche à droite du tableau (ce qui suppose que le traitement non relativiste est le plus correct).

Schéma.4: Molecule $Os_5(CO)_{18}$ optimisée



De la même manière que précédemment, la molécule $Os_5(CO)_{18}$ (**Schéma.4**) présente à travers le **Tableau9** un coeur métallique parfaitement plan et des longueurs de liaison Os-Os identiques aux niveaux non relativiste (Tzp) et coeur relativiste (Zora/Tzp), alors qu'elles apparaissent plus grandes au niveau relativiste (Scalaire/Zora/Tzp). L'énergie de liaison au niveau Zora semble incorrecte, puisqu'elle s'écarte d'environ 10 eV de la valeur identique obtenue aux niveaux Tzp et Dirac.

Tableau1: Molécule H_2 , énergie de liaison pour les différentes fonctionnelles disponibles en ADF

	Energie de liaison (eV)		
	LDA ^a	+GGA-X ^b	+ GGA-XC ^c
LDA	-6.69133	-	-
GGA-BP	-6.69636	-6.74909	-6.73338
GGA-PW91	-6.69709	-6.78582	-6.79835
GGA-mPW	-6.69980	-6.77717	-6.79126
GGA-BLYP	-6.29620	-6.34607	-6.65742
GGA-PBE	-6.69676	-6.70107	-6.76378
GGA-RPBE	-6.70094	-6.70837	-6.73325
GGA-RevPBE	-6.70040	-6.70731	-6.73000
GGA-mPBE	-6.69781	-6.70300	-6.75658
GGA-OLYP	-6.29620	-6.34607	-6.65742
GGA-OPBE	-6.69826	-6.77259	-6.77938
Modèle LB94	-6.69171	-6.69409	-6.70107
Modèle SOAP	-6.70491	-6.72613	-6.75001

Commentaires: Base TZ2P, pas de coeur, distance inter-atomique=0.746 Å (pas d'optimisation de géométrie).

a: **Local Density Approximation**, exclut toute corrélation

b: **Generalized Gradient Approximation**, inclue le terme de corrélation

c: **Generalized Gradient Approximation**, inclue le terme de corrélation et d'échange

Tableau2: Molécule N2, optimisation de géométrie pour les différentes fonctionnelles.

	d(Å)	Energie de liaison (eV)		
		LDA	+GGA-X	+ GGA-XC
LDA	1.095	-17.57222	-	-
GGA-BP	1.102	-17.56672	-15.92935	-16.62708
GGA-PW91	1.102	-17.56808	-16.05855	-16.74334
GGA-mPW	1.102	-17.56815	-15.92817	-16.61292
GGA-BLYP	1.103	-16.76006	-15.12769	-16.13747
GGA-PBE	1.103	-17.56567	-18.27670	-16.72188
GGA-RPBE	1.107	-17.56010	-18.27062	-16.35889
GGA-RevPBE	1.106	-17.56193	-18.27272	-16.42599
GGA-mPBE	1.104	-17.56417	-18.27510	-16.62163
GGA-OLYP	1.103	-16.76006	-15.12769	-16.13747
GGA-OPBE	1.103	-17.56914	-16.34639	-17.06181
Modèle LB94	1.102	-16.99658	-15.44444	-16.02141
Modèle SOAP	0.934	-14.52565	-12.88642	-13.52451

Commentaires: Base TZ2P, pas de coeur.

Tableau3: Molécule CO, optimisation de géométrie et calculs relativistes.**A- Calculs non relativistes**

	d(Å)	Energie de liaison (eV)		
		LDA	+GGA-X	+ GGA-XC
LDA	1.128	-15.69034	-	-
GGA-BP	1.114	-15.68211	-14.22448	-14.81129
GGA-PW91	1.135	-15.68338	-14.36077	-14.91460
GGA-mPW	1.136	-15.68292	-14.23954	-14.79278
GGA-BLYP	1.137	-14.93331	-13.48295	-14.42857
GGA-PBE	1.137	-15.68030	-16.25371	-14.87698
GGA-RPBE	1.142	-15.67343	-16.24505	-14.52853
GGA-RevPBE	1.141	-15.67548	-16.24753	-14.58732
GGA-mPBE	1.139	-15.67831	-16.25135	-14.78156
GGA-OLYP	1.137	-14.93331	-13.48295	-14.42857
GGA-OPBE	1.137	-15.68436	-14.47763	-15.05233
Modèle LB94	1.114	-15.13036	-13.77317	-14.24062
Modèle SOAP	0.975	-13.38033	-11.94710	-12.46354

B- Calculs relativistes

	d(Å)	Energie de liaison (eV)		
		LDA	+GGA-X	+ GGA-XC
Scalaire-Zora	1.136	-15.68507	-14.22752	-14.81411
Scalaire-Pauli	1.138	-15.67521	-14.21824	-14.80521
SpinOrb-Zora	-	Incompatible, uniquement en single.		
SpinOrb-Pauli=	-	Incompatible, uniquement en single.		

Commentaires: Base TZ2P, pas de coeur.

Tableau4: molécule CH_4 (symétrie T_d), optimisation

	Tzp^a	Zora/tzp ^b	Scalar-Zora ^c	Scalar-Pauli ^d
$C-H$ (Å)	1.096	1.096	1.096	1.096
$H-C-H$ (°)	109.471	109.471	109.471	109.471
<i>Energie de liaison (eV):</i>				
LDA	-24.76357	-24.76475	-24.74513	-24.75392
+GGA-X	-22.96808	-22.96832	-22.94773	-22.95789
+GGA-XC	-23.73289	-23.73347	-23.71318	-23.72289

Commentaires: Base Tzp, Fonctionnelle LDA:VWN, GGA (Becke-Perdew), coeur moyen.

a: non-relativiste

b: coeur gelé relativiste

c: relativiste deux composantes, Hamiltonien de type Zora

d: relativiste deux composantes, Hamiltonien de type Pauli

Tableau5: molécule NH_3 (symétrie C_{3v}), optimisation

	Tzp^a	Zora/QZAP ^b	Scalar-Zora ^c	Scalar-Pauli ^d
$N-H$ (Å)	1.022	1.021	1.022	1.023
$H-N-H$ (°)	106.629	106.607	106.647	105.882
<i>Energie de liaison(eV):</i>				
LDA	-19.03494 -	-19.08208	-19.01619	-19.01886
+GGA-X	17.36146	-17.42263	-17.34173	-17.34341
+GGA-XC	-18.82977	-18.88881	-18.80926	-18.80976

Commentaires: Base Tz2p, Fonctionnelle LDA:VWN, GGA-BLYP, sans coeur gelé, sauf (b).

a: non-relativiste

b: coeur gelé relativiste en base spéciale étendue Qz4p

c: relativiste deux composantes, Hamiltonien de type Zora, baseQz4p

d: relativiste deux composantes, Hamiltonien de type Pauli, baseQz4p

Tableau6: molécule Os (CO)₄, optimisation de la géométrie.

Symétrie: C _{2v}	Tzp ^a	Zora ^b	Dirac ^c
Liaisons (Å)			
Os-Céq.	2.016	2.005	1.947
Os-Cax.	1.988	1.977	1.920
(C-O)éq.	1.153	1.153	1.157
(C-O)ax.	1.159	1.159	1.162
Angles (°)			
Cax.-Os-Cax.	139.605	139.808	139.808
Céq.-Os-Céq.	166.179	165.212	160.599
Os-Cax.-Oax.	168.148	168.125	168.407
Os-Céq.-Céq.	174.400	174.518	174.298
Energies des liaisons (eV)			
LDA	-77.803	-78.124	-77.531
GGA-x	-67.190	-67.430	-66.534
GGA-xc	-71.753	-72.033	-71.295

Commentaires: Coeur gelé: Os(4d), C(1s) et O(1s), Fonctionnelle XC: LDA-VWN, GGA

Becke Perdew

a: Tzp, non relativiste

b:Tzp, coeur relativiste

c:Tzp, Scalaire-Zora (tous les électrons relativistes)

Tableau7: molécule Os₃ (CO)₁₂, optimisation de la géométrie.

Symétrie: D _{3h}	Tzp	Zora	Dirac	Exp. ^a
Liaisons (Å)				
Os-Os	3.026	2.972	2.982	2.877
Os-Céq.	2.018	1.994	1.946	1.929
Os-Cax.	2.043	2.022	1.978	1.984
(C-O)éq.	1.157	1.157	1.160	1.159
(C-O)ax.	1.056	1.155	1.157	1.056
Angles (°)				
Céq.-Os-Céq.	102.847	102.406	102.786	
Céq.-Os-Cax.	90.215	90.321	90.073	
Os-Céq.-Oéq.	178.347	178.702	179.057	
Os-Cax.-Cax.	170.248	170.143	173.752	
Energies des liaisons (eV)				
LDA	-223.777	-225.866	-224.159	
GGA-x	-189.121	-190.558	-188.060	
GGA-xc	-208.634	-210.402	-207.965	

Commentaire: a: voir ref. (26)

Tableau8: molécule $Os_4(CO)_{15}$, optimisation de la géométrie.

<i>Symétrie: C_{2v}</i>	<i>Tzp</i>	<i>Zora</i>	<i>Dirac</i>	<i>Exp.^a</i>
Liaisons (Å)				
Os-Os (adjacente courte)	2.834	2.876	2.886	2.772
Os-Os (adjacente longue)	2.997	3.081	3.191	2.997
Os-Os (diagonale)	2.934	2.999	3.111	2.948
Angles (°)				
Planéité du coeur métal.	178.026	178.230	179.056	179.0
Energies des liaisons (eV)				
LDA	-282.23451	-285.47725	-282.26154	
GGA-x	-235.13815	-238.27681	-234.97742	
GGA-xc	-261.60733	-264.81458	-261.05114	

Commentaire: a: voir ref. (26)

Tableau9: molécule $Os_5(CO)_{18}$, optimisation de la géométrie.

<i>Symétrie: C_{2v}</i>	<i>Tzp</i>	<i>Zora</i>	<i>Dirac</i>
Liaisons (Å)			
Os(1)-Os(2)	2.766	2.765	2.922
Os(1)-Os(3)	2.826	2.825	2.998
Os(1)-Os(4)	2.749	2.748	2.989
Os(3)-Os(4)	2.802	2.802	3.041
Planéité du coeur métallique (°)	178.265	179.025	179.851
Energies des liaisons (eV)			
LDA	-340.091	-369.140	-341.286
GGA-x	-281.065	-272.256	-284.598
GGA-xc	-314.212	-325.614	-315.671

Commentaires: LDA: GGA-Becke88 LYP, Frozen Orbitals (Os.4d, C.1s, O.1s)

IV.3- Fréquences de vibration et grandeurs thermodynamiques

Le code ADF permet la détermination des vibrations fondamentales observables en spectroscopie IR ainsi que le calcul des grandeurs thermodynamiques pour des espèces moléculaires. Aussi, avons nous jugé intéressant de présenter quelques résultats obtenus à l'aide de ce code en utilisant différentes approches relativistes et non relativistes. Notre choix s'est porté sur les molécules CH₄, NH₃ et Os (CO)₄, dont le traitement n'est pas onéreux en temps de calcul.

Les résultats du **Tableau1a** montrent l'existence de deux bandes de raies triplement dégénérées (voir **Figure1**), qui apparemment sont très peu influencées par le type d'approche de calcul utilisée. Quant aux différentes grandeurs thermodynamiques qui apparaissent dans le **Tableau1b**, elles présentent pratiquement les mêmes valeurs par rapport à la technique employée.

Tableau1a: Molécule CH₄, Fréquence (cm-1) et Intensité d'absorption (km/mole) I.R

Symétrie T _d	TZP	ZORA/TZP	SCALAIRE-ZORA	SCALAIRE-PAULI
T(x3)	1288.916 (13.974)	1289.121 (13.649)	1289.449 (14.393)	1288.993 (13.870)
T(x3)	3066.346 (16.667)	3066.258 (17.085)	3062.982 (17.261)	3064.222 (17.376)

Remarque: les intensités des raies sont indiquées entre parenthèses.

Tableau1b: Molécule CH₄, grandeurs thermodynamiques calculées à Température = 298.15K et Pression = 1 atm

Symétrie T _d	TZP	ZORA/TZP	SCALAIRE-ZORA	SCALAIRE-PAULI
<i>Entropie (cal/mole-K):</i>				
<i>Translation</i>	34.261	34.261	34.261	34.261
<i>Rotation</i>	10.155	10.155	10.155	10.155
<i>Vibration</i>	0.108	0.108	0.108	0.108
<i>Totale</i>	44.524	44.524	44.524	44.524
<i>Energie Interne (Kcal/mole):</i>				
<i>Translation</i>	0.889	0.889	0.889	0.889
<i>Rotation</i>	0.889	0.889	0.889	0.889
<i>Vibration</i>	27.248	27.251	27.239	27.241
<i>Totale</i>	29.025	29.028	29.016	29.019
<i>Capacité calorifique à volume constant (cal/mole-K):</i>				
<i>Translation</i>	2.981	2.981	2.981	2.981
<i>Rotation</i>	2.981	2.981	2.981	2.981
<i>Vibration</i>	0.605	0.604	0.604	0.604
<i>Totale</i>	6.567	6.566	6.565	6.566

Notons que le traitement IR n'est pas disponible dans le code ADF en ce qui concerne les options relativistes Spin-orbite (Hamiltonien de type Zora et Pauli).

Figure1: Spectre IR théorique de CH₄

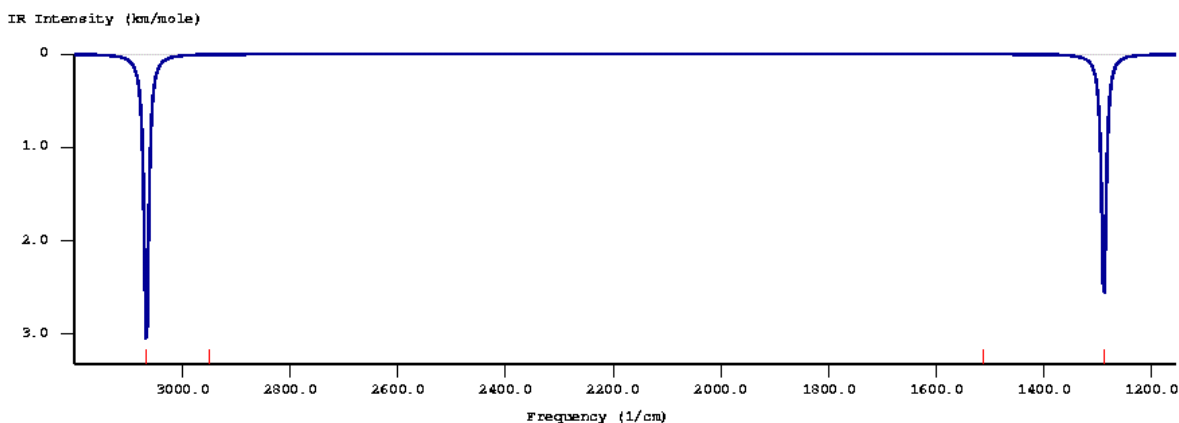
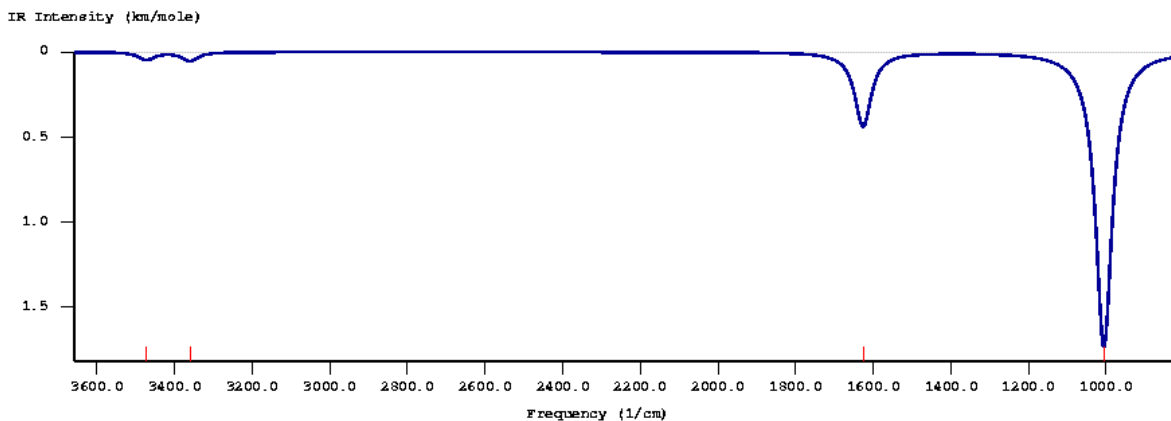


Tableau2a: Molécule NH₃, Fréquence (cm-1) et Intensité d'absorption (km/mole) I.R

Symétrie C _{3v}	TZP	ZORA/QZAP	SCALAIRE-ZORA	SCALAIRE-PAULI
A1(x1)	1005.971(136.694)	1020.232(120.687)	1009.813(135.473)	1034.624(129.434)
E1(x2)	1626.244(17.2167)	1627.302(14.419)	1627.404(17.204)	1629.540(16.672)
A1(x1)	3359.671(4.132)	3360.349(7.562)	3353.594(4.280)	3344.120(4.838)
E1(x2)	3472.007(1.796)	3473.480(1.848)	3465.892(1.688)	3449.530(1.131)

Figure2: Spectre IR théorique de NH₃



Pour la molécule NH₃, nous observons (**Figure2**) quatre bandes de raies dont deux de symétrie E1 doublement dégénérées; les deux bandes situées dans la région des grandes énergies ont des intensités d'absorption très faibles, ce qui se reflète à travers la **Figure2**. Notons que d'un point

de vue qualitatif, les diverses approches de calcul fournissent des résultats identiques (même allure du spectre), alors que l'aspect quantitatif montre des résultats légèrement différents.

Tableau2b: Molécule NH_3 , grandeurs thermodynamiques calculées à Température = 298.15K et Pression = 1 atm

Symétrie C_{3v}	TZP	ZORA/QZAP	SCALAIRE-ZORA	SCALAIRE-PAULI
<i>Entropie (cal/mole-K):</i>				
<i>Translation</i>	34.441	34.441	34.441	34.441
<i>Rotation</i>	11.486	11.481	11.488	11.495
<i>Vibration</i>	0.105	0.100	0.104	0.095
<i>Totale</i>	46.032	46.022	46.033	46.031
<i>Energie Interne (Kcal/mole):</i>				
<i>Translation</i>	0.889	0.889	0.889	0.889
<i>Rotation</i>	0.889	0.889	0.889	0.889
<i>Vibration</i>	20.844	20.871	20.826	20.805
<i>Totale</i>	22.621	22.649	22.604	22.583
<i>Capacité calorifique à volume constant (cal/mole-K):</i>				
<i>Translation</i>	2.981	2.981	2.981	2.981
<i>Rotation</i>	2.981	2.981	2.981	2.981
<i>Vibration</i>	0.467	0.451	0.462	0.435
<i>Totale</i>	6.428	6.413	6.424	6.397

Le **Tableau2b** indique que, de la même manière que pour le cas de la molécule CH_4 les valeurs des grandeurs thermodynamiques ne sont pas affectées par le type de technique employée.

Le **Tableau3a** fait apparaître pour l'espèce moléculaire $Os(CO)_4$ une série de dix-huit raies de type singulet permises en IR possédant toutes les symétries du groupe ponctuel C_{2v} sauf la symétrie A_2 .

L'allure du spectre montré par la **Figure3** indique deux pics très importants de symétrie B_1 et B_2 situés dans la zone des grandes fréquences, alors que les pics ayant la symétrie A_1 présentent une faible intensité d'absorption.

On peut observer que les trois approches fournissent un spectre de même qualité; néanmoins, il existe une différence assez notable sur les valeurs des fréquences calculées. Ainsi, on constate qu'elles augmentent systématiquement en passant du calcul Tzp au calcul Zora, alors que le calcul Dirac présente une augmentation beaucoup plus importante, alternée vers la fin du **Tableau3a** par une diminution moins prononcée.

Concernant les grandeurs thermodynamiques, le **Tableau3b** indique que les valeurs des entropies et celles des capacités calorifiques diminuent avec le degré de relativité utilisée dans nos calculs, tandis que pour les énergies internes on observe le phénomène inverse.

Remarquons que parmi les trois termes qui apparaissent dans la contribution de ces grandeurs, ces variations sont pratiquement attribuables au terme vibrationnel, alors que le terme de rotation est très peu affecté et que le terme de translation présente la même valeur dans les trois techniques de calcul utilisées.

Tableau3a: Modes normaux des vibrations de $Os(CO)_4$ de symétrie C_{2v} , calculés en méthodes TZP, ZORA et DIRAC(scalaire-Zora). Les calculs sont assumés pour un gaz idéal à $P=1$ atm et

$T=198,15^{\circ}\text{K}$.

<i>Fréquence (cm-1)</i>			<i>Intensité d'absorption (km/mole)</i>			<i>Symétrie</i>
<i>TZP</i>	<i>ZORA</i>	<i>DIRAC</i>	<i>TZP</i>	<i>ZORA</i>	<i>DIRAC</i>	
33.984	27.495	77.500	1.139	1.265	1.965	A1
51.646	54.447	91.846	1.153	1.059	1.400	A1
69.818	72.583	104.700	0.157	0.130	0.218	B2
76.608	80.037	112.636	0.504	0.495	0.583	B1
320.858	327.840	395.038	5.617	8.343	19.227	B1
320.176	328.536	405.161	3.298	4.039	10.058	B2
351.056	354.232	426.732	34.733	32.250	24.257	B1
374.950	378.780	455.559	23.394	23.869	19.500	B2
415.829	428.927	484.129	0.195	0.095	0.914	A1
431.346	441.962	493.516	0.109	0.299	1.049	A1
459.271	468.430	515.930	3.229	3.529	3.603	A1
499.237	509.720	568.983	1.515	1.238	1.238	A1
521.368	532.438	581.101	40.359	35.505	28.978	B1
545.323	555.115	589.749	28.999	25.529	24.107	B2
1960.263	1963.558	1945.040	1566.690	1574.102	1539.707	B2
1985.745	1991.249	1975.296	330.125	344.724	411.400	A1
1990.681	1992.031	1970.136	1642.171	1649.483	1654.374	B1
2078.342	2083.062	2066.901	0.213	0.169	0.751	A1

Figure3: Spectre IR théorique de Os (CO)₄

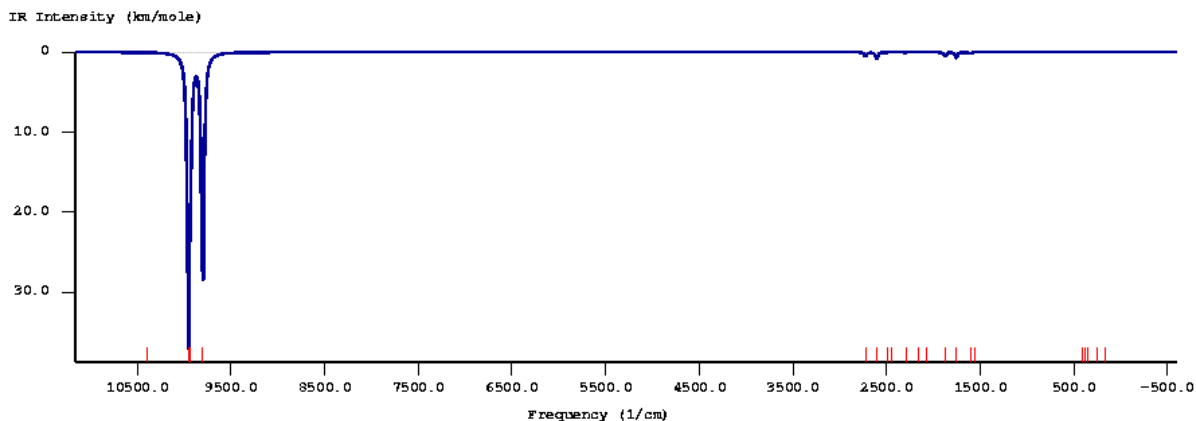


Tableau3b: grandeurs thermodynamiques de $Os(CO)_4$, calculées à $T= 298.15 K$

	TZP	ZORA	DIRAC
<i>Entropie (cal/mole-K)</i>			
Translation	43.032	43.032	43.032
Rotation	28.918	28.897	28.790
Vibration	33.524	33.305	25.885
Totale	105.474	105.234	97.708
<i>Energie interne (Kcal/mole)</i>			
Translation	0.889	0.889	0.889
Rotation	0.889	0.889	0.889
Vibration	23.899	24.010	24.585
Totale	25.676	25.787	26.362
<i>Capacité calorifique à V=cste (cal/mole-K)</i>			
Translation	2.981	2.981	2.981
Rotation	2.981	2.981	2.981
Vibration	26.973	26.750	25.065
Totale	32.934	32.711	31.027

IV.4- Calcul des paramètres de RMN

Les calculs de RMN en méthode GIAO (voir Chap. I.9) 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 magnétique a été écrit en 1995 par Stephen K. Wolff & Georg Schreckenbach^(32, 33, 34), tandis que celui relatif aux calculs des couplage de spin magnétique a été réalisé par Jochen Autschbach^(35, 36, 37, 38).

Rappelons que les constantes d'écran et les constantes de couplage spin-spin se présentent sous la forme d'un tenseur de dimension trois, pour lesquelles on définit la valeur moyenne et l'anisotropie correspondante (voir ref.⁽³⁹⁾).

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

$$s = \frac{1}{2}(s_{||} + 2s_{\perp}) \text{ et } \Delta s = s_{||} - s_{\perp}$$

dans lesquelles $s_{||}$ définit la composante parallèle et s_{\perp} la composante perpendiculaire du

tenseur.

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

$$s = \frac{1}{3}(s_{aa} + s_{bb} + s_{gg}) \text{ et } \Delta s = s_{aa} - \frac{1}{2}(s_{bb} + s_{gg})$$

où les trois composantes cartésiennes sont liées par la convention: $s_{aa} > s_{bb} > s_{gg}$

Signalons enfin que, selon les définitions de Fukui ⁽⁴⁰⁾, 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).

Dans cette partie de notre travail, en parallèle avec le contenu du chap. **IV.2**, nous avons opté pour le calcul des grandeurs magnétiques de RMN de quelques molécules simples et de composés organométalliques contenant l'Osmium.

Dans la présentation des résultats, les tableaux relatifs aux constantes d'écran magnétique contiennent les termes paramagnétique, diamagnétique et total, ainsi que l'anisotropie totale; en ce qui concerne les couplages spin-spin, figurent les deux types direct et indirect qui contiennent en plus des termes cités précédemment le terme de Fermi.

Notre objectif consiste à comparer les résultats obtenus, dans diverses approches de calcul; en particulier, il est intéressant d'étudier l'influence de l'effet relativiste (Zora et Dirac), principalement quand il s'agit d'atome assez lourd (⁷⁶Os), renfermant des orbitales de type d et surtout f qui restent du point de vue magnétique assez énigmatiques.

IV.4a- Quelques molécules simples

Les calculs ont été menés sur la base des géométries optimisées dans le chap. **IV.2** et en adoptant les mêmes approches.

Il apparaît à travers les différents **tableaux (1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b)** qu'en ce qui concerne le choix de la fonctionnelle de corrélation, les fonctionnelles LB94 et SOAP conduisent de façon plus accentuée que pour l'optimisation géométrique à des résultats différents des autres fonctionnelles qui sont de façon générale assez similaires.

Pour la molécule CO, les calculs relativistes de type Dirac n'influencent guère les résultats non relativistes, du moins en ce qui concerne les atomes légers C et O; on peut noter en particulier que les termes correctifs de spin-orbite et de contact de Fermi sont négligeables vis à vis des autres termes (**Tableau3c**).

Les résultats des **tableau4a** et **Tableau4b** montrent que les différentes méthodes de calcul, pour les constantes d'écran des noyaux C et H et des constantes de couplage C-H dans la molécule CH₄ sont à peu près analogues.

On remarque cependant que, dans le cas de l'espèce NH₃ (**tableau5a** et **Tableau5b**) l'approche relativiste de coeur (Zora) utilisant une base quadruple zêta avec quatre orbitales polarisées (QZ4P) conduit à des résultats largement différents de ceux des autres approches utilisant simplement une base triple zêta avec une seule orbitale de polarisation (TZP); ceci dénote probablement une paramétrisation de la base QZ4P mal adaptée au calcul des grandeurs de RMN.

Tableau1a: *Molécule H₂, constante d'écran et anisotropie*

	Constante d'écran (ppm)			
	S_{para}	$S_{diam.}$	$S_{tot.}$	ΔS
<i>LDA</i>	-0.125	26.620	26.495	1.497
<i>GGA-BP</i>	-0.121	26.911	26.790	1.469
<i>GGA-PW91</i>	-0.115	26.904	26.788	1.471
<i>GGA-mPW</i>	-0.115	26.956	26.841	1.464
<i>GGA-BLYP</i>	-0.111	26.932	26.821	1.418
<i>GGA-PBE</i>	-0.117	26.884	26.766	1.478
<i>GGA-RPBE</i>	-0.113	26.951	26.838	1.472
<i>GGA-RevPBE</i>	-0.115	26.948	26.834	1.474
<i>GGA-mPBE</i>	-0.116	26.902	26.786	1.476
<i>GGA-OLYP</i>	-0.111	26.932	26.821	1.418
<i>GGA-OPBE</i>	-0.115	26.960	26.844	1.549
<i>Modèle LB94</i>	-0.130	26.716	26.586	1.229
<i>Modèle SOAP</i>	-0.117	26.781	26.664	1.318
<i>Exp.⁽³⁹⁾</i>			26.26±1.5	2.0

Commentaires: base TZ2P, pas de coeur, distance inter-atomique=0.746 Å

Tableau1b: Molécule H_2 , constante de couplage spin-spin

	direct $K(10^{19} \text{ Kg.m}^{-2}.\text{s}^{-2}.\text{A}^{-2})$				indirect J(Hz)			
	Diam.	Para.	Ferm.	Tot.	diam.	Para.	Ferm.	Tot.
<i>LDA</i>	-0.137	0.320	28.507	28.690	-1.640	3.839	342.423	344.622
<i>GGA-BP</i>	-0.150	0.327	32.042	32.219	-1.798	3.932	384.875	387.009
<i>GGA-PW91</i>	-0.152	0.328	32.406	32.582	-1.832	3.944	389.252	391.365
<i>GGA-mPW</i>	-0.153	0.329	32.693	33.138	-1.842	3.953	395.939	398.050
<i>GGA-BLYP</i>	-0.154	0.329	38.082	38.256	-1.853	3.948	457.426	459.522
<i>GGA-PBE</i>	-0.151	0.328	32.020	32.197	-1.818	3.939	384.616	386.736
<i>GGA-RPBE</i>	-0.156	0.330	33.135	33.309	-1.870	3.965	398.009	400.104
<i>GGA-RevPBE</i>	-0.154	0.329	32.965	33.140	-1.852	3.958	395.962	398.068
<i>GGA-mPBE</i>	-0.153	0.329	32.317	32.493	-1.833	3.946	388.185	390.298
<i>GGA-OLYP</i>	-0.154	0.329	38.082	38.256	-1.853	3.948	457.426	459.522
<i>GGA-OPBE</i>	-0.157	0.332	32.907	33.082	-1.887	3.984	395.271	397.368
<i>Modèle LB94</i>	-0.089	0.295	29.405	29.611	-1.075	3.549	353.203	355.677
<i>Modèle SOAP</i>	-0.120	0.311	30.303	30.494	-1.440	3.735	363.994	366.289

Tableau2a: Molécule N_2 , constante d'écran et anisotropie

	Constante d'écran (ppm)			Δs
	S_{para}	$S_{diam.}$	$S_{tot.}$	
<i>LDA</i>	-408.596	321.469	-87.127	638.354
<i>GGA-BP</i>	-404.395	322.866	-81.529	631.906
<i>GGA-PW91</i>	-407.227	323.090	-84.136	635.773
<i>GGA-mPW</i>	-407.024	323.108	-83.916	635.636
<i>GGA-BLYP</i>	-409.654	323.390	-86.264	638.963
<i>GGA-PBE</i>	-405.969	322.958	-83.011	633.885
<i>GGA-RPBE</i>	-404.266	323.221	-81.045	631.031
<i>GGA-RevPBE</i>	-404.442	323.068	-81.374	631.498
<i>GGA-mPBE</i>	-405.612	323.043	-82.569	633.250
<i>GGA-OLYP</i>	-409.653	323.390	-86.264	638.963
<i>GGA-OPBE</i>	-393.341	322.918	-70.423	615.283
<i>Modèle LB94</i>	-494.353	323.294	-171.059	768.858
<i>Modèle SOAP</i>	-287.924	323.746	35.822	468.460
<i>Exp.</i> ⁽³⁹⁾			-61.6	

Tableau2b: Molécule N_2 , constante de couplage spin-spin

	direct $K(10^{19} \text{ Kg.m}^{-2}.\text{s}^{-2}.\text{A}^{-2})$				indirect J(Hz)			
	Diam.	Para.	Ferm.	Tot.	diam.	Para.	Ferm.	Tot.
<i>LDA</i>	-0.297	-38.893	60.634	21.443	-0.019	-2.441	3.806	1.346
<i>GGA-BP</i>	-0.282	-37.608	50.681	12.790	-0.018	-2.361	3.181	0.803
<i>GGA-PW91</i>	-0.283	-38.054	49.993	11.655	-0.018	-2.388	3.138	0.732
<i>GGA-mPW</i>	-0.282	-37.933	50.213	11.998	-0.018	-2.381	3.152	0.753
<i>GGA-BLYP</i>	-0.290	-37.894	53.956	15.772	-0.018	-2.378	3.387	0.990
<i>GGA-PBE</i>	-0.281	-37.818	48.615	10.517	-0.018	-2.374	3.051	0.660
<i>GGA-RPBE</i>	-0.272	-37.305	43.467	5.890	-0.017	-2.341	2.728	0.370
<i>GGA-RevPBE</i>	-0.274	-37.404	45.266	7.588	-0.017	-2.348	2.841	0.476
<i>GGA-mPBE</i>	-0.279	-37.685	47.162	9.198	-0.017	-2.365	2.960	0.577
<i>GGA-OLYP</i>	-0.290	-37.894	53.956	15.772	-0.018	-2.378	3.387	0.990
<i>GGA-OPBE</i>	-0.261	-36.474	43.267	6.533	-0.016	-2.289	2.716	0.410
<i>Modèle LB94</i>	-0.266	-51.769	62.824	10.788	-0.017	-3.249	3.943	0.677
<i>Modèle SOAP</i>	-0.439	-29.458	224.482	194.585	-0.028	-1.849	14.090	12.213

Tableau3a: Molécule CO, constantes d'écran et anisotropies

		Constante d'écran (ppm)			Δs
		S_{para}	$S_{diam.}$	$S_{tot.}$	
<i>LDA</i>	C	-267.843	250.266	-17.577	434.257
	O	-476.696	397.975	-78.722	730.976
<i>GGA-BP</i>	C	-263.201	251.923	-11.278	426.351
	O	-473.792	399.222	-74.570	727.046
<i>GGA-PW91</i>	C	-264.704	251.584	-13.120	429.115
	O	-475.189	399.668	-75.521	728.434
<i>GGA-mPW</i>	C	-264.704	251.901	-12.803	428.776
	O	-474.975	399.542	-75.433	728.536
<i>GGA-BLYP</i>	C	-267.159	251.101	-16.058	433.393
	O	-477.111	400.683	-76.428	729.941
<i>GGA-PBE</i>	C	-264.469	251.576	-12.893	428.585
	O	-475.950	399.426	-76.524	729.628
<i>GGA-RPBE</i>	C	-261.771	251.689	-10.082	424.370
	O	-474.614	399.646	-74.967	727.455
<i>GGA-RevPBE</i>	C	-262.367	251.810	-10.557	425.087
	O	-474.844	399.367	-75.477	728.185
<i>GGA-mPBE</i>	C	-263.898	251.603	-12.295	427.691
	O	-475.768	399.511	-76.257	729.275
<i>GGA-OLYP</i>	C	-267.159	251.101	-16.058	433.394
	O	-477.111	400.683	-76.428	729.940
<i>GGA-OPBE</i>	C	-253.118	252.403	-0.715	410.554
	O	-462.145	398.288	-63.856	710.976
<i>Modèle LB94</i>	C	-335.974	253.186	-82.789	534.533
	O	-532.870	400.587	-132.283	818.152
<i>Modèle SOAP</i>	C	-194.736	251.025	56.288	336.917
	O	-334.954	402.625	67.671	523.720
<i>Exp.⁽³⁹⁾</i>	C			1.0	406.0
	O			-42.3	676.1

Tableau3b: Molécule CO, constante de couplage spin-spin

	direct K(10^{19} Kg.m ⁻² .s ⁻² .A ⁻²)				indirect J(Hz)			
	Diam.	Para.	Ferm.	Tot.	diam.	Para.	Ferm.	Tot.
<i>LDA</i>	-0.230	-37.207	-20.232	-57.669	0.094	15.243	8.289	23.626
<i>GGA-BP</i>	-0.217	-36.179	-28.367	-64.763	0.089	14.822	11.622	26.533
<i>GGA-PW91</i>	-0.218	-36.415	-28.561	-65.194	0.089	14.919	11.701	26.709
<i>GGA-mPW</i>	-0.217	-36.371	-28.708	-65.296	0.089	14.901	11.761	26.751
<i>GGA-BLYP</i>	-0.222	-36.491	-27.935	-64.648	0.091	14.950	11.445	26.486
<i>GGA-PBE</i>	-0.215	-36.293	-29.863	-66.372	0.088	14.869	12.235	27.192
<i>GGA-RPBE</i>	-0.209	-35.737	-33.524	-69.470	0.086	14.641	13.734	28.461
<i>GGA-RevPBE</i>	-0.210	-35.877	-32.462	-68.548	0.086	14.698	13.299	28.084
<i>GGA-mPBE</i>	-0.214	-36.157	-30.924	-67.295	0.087	14.813	12.669	27.570
<i>GGA-OLYP</i>	-0.222	-36.491	-27.935	-64.648	0.091	14.950	11.445	26.486
<i>GGA-OPBE</i>	-0.203	-34.660	-34.447	-69.310	0.083	14.200	14.113	28.396
<i>Modèle LB94</i>	-0.202	-49.532	-23.558	-73.292	0.083	20.293	9.652	30.027
<i>Modèle SOAP</i>	-0.336	-26.144	82.989	56.509	0.138	10.711	-34.000	-23.151

Tableau3c: Molécule CO, constantes d'écran et anisotropies en méthode relativiste

		Constante d'écran (ppm)			ΔS
		S_{para}	$S_{diam.}$	$S_{tot.}$	
<i>Scalaire/Zora</i>	C	-262.912	251.798	-11.114	425.869
	O	-473.650	398.766	-74.885	727.030
<i>Scalaire/Pauli</i>	C	-264.056	252.411	-11.644	427.391
	O	-476.142	400.138	-76.004	730.833
<i>Spin-Orbite/ Zora^a</i>	C	-263.147	251.800	-10.622	426.524
	O	-474.152	398.759	-73.551	728.373
<i>Spin-Orbite/ Pauli^b</i>	C	-263.423	252.406	-10.692	426.047
	O	-474.770	400.157	-74.239	728.321

Commentaires:

a: Le terme de spin orbite est de 0.726 pour C et 1.842 pour O

b: Le terme de contact de Fermi est de 0.324 pour C et 0.374 pour O

Tableau3d: Molécule CO, constante de couplage spin-spin en méthode relativiste

	direct K(10^{19} Kg.m ⁻² .s ⁻² .A ⁻²)				indirect J(Hz)			
	Diam.	Para.	Ferm.	Tot.	diam.	Para.	Ferm.	Tot.
<i>Scalaire/Zora^a</i>	-0.216	-36.206	-28.697	-65.119	0.089	14.833	11.757	26.679
<i>Scalaire/Pauli</i>	Non supporté							
<i>Spin-Orbite/ Zora^a</i>	-0.216	-36.298	-29.074	-65.588	0.088	14.871	11.911	26.871
<i>Spin-Orbite/ Pauli</i>	Non supporté							

Commentaire:

a: le terme de Fermi inclue la contribution dite contact de Fermi, plus la contribution dûe au spin dipolaire

Tableau4a: Molécule CH₄, constantes d'écran et anisotropies

Symétrie : T _d		Constante d'écran (ppm)			
		S _{para}	S _{diam.}	S _{tot.}	ΔS
<i>Tzp</i>	C	-39.221	230.268	191.047	0.000
	H	3.290	28.247	31.537	8.249
<i>Zora/tzp</i>	C	-39.232	230.193	190.962	0.000
	H	3.29	28.247	31.538	8.250
<i>Scalaire-Zora</i>	C	-39.252	230.540	191.288	0.000
	H	3.292	28.242	31.534	8.253
<i>Scalaire-Pauli</i>	C	-39.257	230.497	191.240	0.000
	H	3.291	28.248	31.539	8.246
<i>SpinOrbite-Zora(S)^(a)</i>	C	-39.254	230.545	191.352	0.000
	H	3.292	28.243	31.548	8.234
<i>SpinOrbite-Pauli(S)^(b)</i>	C	-35.057	229.925	194.868	0.000
	H	3.513	28.536	32.066	8.454
<i>Expérience⁽³⁹⁾</i>	C			195.1	
	H			30.6	

Commentaires:

a: Le terme de spin orbite est de 0.060 pour C et 0.013 pour H

b: Le terme de contact de Fermi est de 0.000 pour C et 0.017 pour H

Tableau4b: Molécule CH₄, constante de couplage spin-spin C-H

Symétrie : T _d	direct K(10 ¹⁹ Kg.m ⁻² .s ⁻² .A ⁻²)				indirect J(Hz)			
	Diam.	Para.	Ferm.	Tot.	diam.	Para.	Ferm.	Tot.
<i>Tzp</i>	0.093	0.592	36.999	37.684	0.281	1.790	111.776	113.846
<i>Zora/tzp</i>	0.093	0.593	37.214	37.899	0.281	1.791	112.424	114.495
<i>Scalaire-Zora</i>	0.093	0.593	37.266	37.952	0.281	1.791	112.583	114.655
<i>Scalaire-Pauli</i>	Non supporté							
<i>SpinOrbite-Zora(S)</i>	0.093	0.593	37.253	37.939	0.281	1.791	112.541	114.614
<i>SpinOrbite-Pauli(S)</i>	Non supporté							

Tableau5a: Molecule NH₃, constantes d'écran

Symétrie : C _{3v}		Constante d'écran (ppm)			
		S _{para}	S _{diam.}	S _{tot.}	ΔS
<i>Tzp2p</i>	N	-38.210	299.065	260.855	-54.626
	H	1.780	30.077	31.857	14.365
<i>Zora/QZAP</i>	N	-97.357	351.537	254.180	-52.637
	H	-0.966	32.286	31.320	14.960
<i>Scalaire-Zora</i>	N	-38.033	298.529	260.496	-54.479
	H	1.790	30.041	31.831	14.358
<i>Scalaire-Pauli</i>	N	-39.339	298.858	259.519	-53.071
	H	1.976	29.929	31.905	14.293
<i>SpinOrbite-Zora(S)^(a)</i>	N	-38.033	298.529	261.851	-54.385
	H	1.790	30.041	31.856	14.331
<i>SpinOrbite-Pauli(S)^(b)</i>	N	-39.339	298.858	259.579	-53.161
	H	1.976	29.929	31.950	14.226
<i>Experience (39)</i>	N			264.5	-40.0
	H				

Commentaires:

a: Le terme de spin orbite est de 1.356 pour N et 0.024 pour H

b: Le terme de contact de Fermi est de 0.059 pour N et 0.045 pour H

Tableau5b: Molécule NH₃, constante de couplage spin-spin N-H

	direct K(10 ¹⁹ Kg.m ⁻² .s ⁻² .A ⁻²)				indirect J(Hz)			
	Diam.	Para.	Ferm.	Tot.	diam.	Para.	Ferm.	Tot.
<i>Tzp2p</i>	0.061	2.752	57.814	60.626	0.053	2.390	50.199	52.641
<i>Zora/QZAP</i>	0.043	2.649	45.114	47.807	0.038	2.300	39.172	41.510
<i>Scalaire-Zora</i>	0.061	2.751	57.430	60.242	0.053	2.389	49.866	52.308
<i>Scalaire-Pauli</i>	Non supporté							
<i>SpinOrbite-Zora(S)</i>	0.061	2.755	57.392	60.208	0.053	2.392	49.833	52.278
<i>SpinOrbite-Pauli(S)</i>	Non supporté							

IV.4b- Composés clusters renfermant l'Osmium

Nous avons déjà signalé dans le **Chap. II** qu'il est largement admis dans la littérature qu'à partir des éléments de la sixième colonne du tableau périodique, les effets relativistes sont si importants que les calculs menés en dehors de ce cadre conduisent à des résultats erronés. Aussi, avons-nous jugé utile d'effectuer quelques calculs en RMN pour des composés contenant des noyaux lourds (d'Osmium en l'occurrence).

Nous avons, à bon escient présenté dans nos tableaux les résultats donnant les deux types de paramètres de RMN relatifs aux divers noyaux impliqués dans nos molécules (Osmium, Carbone et Oxygène); ceci a pour but de confirmer que dans le cas des éléments légers (Carbone et Oxygène), l'aspect relativiste joue un rôle infime dans nos calculs et qu'un simple traitement non relativiste paraît suffisant.

Le **Tableau6a** indique que les valeurs des constantes d'écran et des anisotropies correspondantes pour le noyaux C et O (axiaux et latéraux) sont très légèrement sensibles à l'approche relativiste; à l'inverse pour le noyau Os, il existe un écart important entre ces résultats (du simple au double pratiquement). Comparativement au modèle d'Hamiltonien utilisé, il semblerait que celui de Pauli sous-estime S_{tot} , puisqu'on observe une différence notable d'environ 800 p.p.m entre les valeurs calculées en SZ et SP. Cette tendance est également observable, mais de façon moins prononcée (l'écart est de 50-100 p.p.m) quand on passe de la méthode scalaire à la méthode spin-orbite.

Il y'a lieu de signaler que la version Spin-Orbite pour le calcul des couplages de spin de RMN n'est pas encore incluse dans le code ADF.

Le **Tableau6b** présente les différents couplages de spin entre le noyau d'Osmium et les deux autres types de noyaux, en position axiale et équatoriale; il en ressort de façon unanime que ces couplages sont très accentués dans la direction axiale.

Il apparaît en plus et de façon paradoxale que l'approche Zora sous-estime très largement les valeurs de ces grandeurs, tandis que la simple méthode Tzp s'en éloigne mais de façon moins brusque.

Notons que la contribution due au contact de Fermi intervenant dans les termes de couplages direct ou indirect est numériquement la plus importante, et de ce fait est prépondérante dans le résultat total.

Dans le cas de la molécule $Os_3(CO)_{12}$, les calculs ont été réalisés selon les deux plans Os-C-O axial et équatorial, pour des atomes directement liés.

L'exploitation du **Tableau7a** permet d'affirmer que la simple technique non-relativiste Tzp est grossière, en particulier en ce qui concerne l'atome d'Osmium.

Notons également que l'usage d'un Hamiltonien de type Pauli dans l'approche relativiste fournit des résultats s'éloignant sérieusement de ceux résultants d'un simple Hamiltonien de type Zora.

Pour les couplages présentés sur le **Tableau7b**, on constate des résultats en méthodes Tzp et Zora qui ne reflètent pas ceux obtenus en méthodes relativistes plus étendues (Scalaire et Spin-Orbite) qui apparaissent relativement cohérentes.

Enfin, nous avons mené un calcul des constantes d'écran et de leurs anisotropies pour les divers noyaux constituant l'espèce moléculaire $Os_4(CO)_{15}$, dans laquelle nous avons pris en considération les propriétés de symétrie.

Il nous a semblé utile de présenter dans la **figure** ci-dessous les numérotions des atomes en rapport avec les données du **Tableau8**.

Nous avons effectué les trois types de calculs Tzp, Zora et Scalaire-Zora, en optant pour une

base triple zêta avec une fonction de polarisation et en considérant un coeur gelé moyen (Os.4d, C.1s et O.1s).

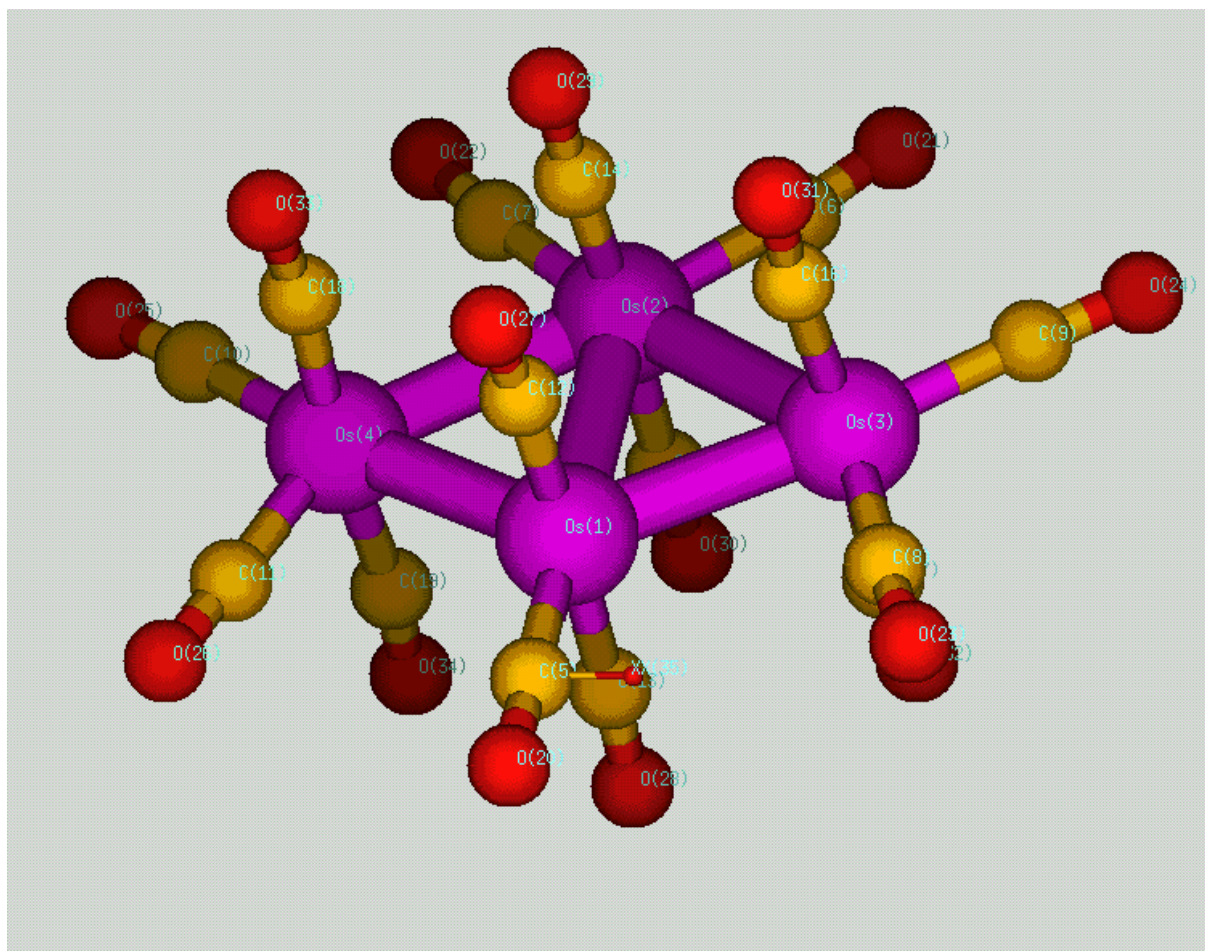
Rappelons encore une fois que l'approche Tzp est du genre non relativiste, et que les approches Zora et Scalaire-Zora tiennent compte des effets relativistes respectivement pour le coeur gelé et pour les électrons de valence utilisant un Hamiltonien de type Zora.

La première constatation à faire est que comme prévu, l'approche non relativiste fournit des valeurs diminuées de moitié par rapport aux autres méthodes plus sophistiquées dans le cas du noyau d'Osmium.

Il apparaît de façon évidente à travers les trois méthodes, que les trois types d'atomes (Os, C, et O) présentent les mêmes valeurs des contributions diamagnétiques, la différence notable entre les valeurs totales provenant essentiellement des contributions paramagnétiques, dont il faut ainsi souligner le caractère prépondérant dans les calculs de RMN.

D'autre part, l'Osmium présente vis-à-vis du champ magnétique externe un fort comportement diamagnétique, à l'inverse des noyaux de Carbone et d'Oxygène.

Figure représentant la numérotation atomique dans $Os_4(CO)_{15}$.



Notons qu'il nous a été impossible de procéder pour cette molécule au calcul des couplages de spin, notre ordinateur ne possédant pas suffisamment d'espace mémoire.

Tableau6a: *Molécule Os (CO)₄, constantes d'écran et anisotropies*

		Constante d'écran (ppm)			
		S_{para}	$S_{diam.}$	$S_{tot.}$	ΔS
<i>Tzp</i>	Os	-7480.757	9056.460	1575.702	765.043
	Cax.	-280.800	259.152	-21.648	389.812
	Céq.	-288.825	260.146	-28.679	412.498
	Oax.	-469.934	396.430	-73.504	547.653
	Oéq.	-50.854	396.097	-104.757	569.942
<i>Zora</i>	Os	-6449.633	10233.530	3783.897	557.043
	Cax.	-280.810	259.810	-21.000	354.066
	Céq.	-288.865	261.074	-27.791	402.267
	Oax.	-466.525	396.607	-69.918	458.752
	Oéq.	-496.962	396.282	-100.679	545.746
<i>Scalaire-Zora</i>	Os	-6261.179	10099.877	3838.698	507.721
	Cax.	-278.912	261.009	-17.903	382.730
	Céq.	-287.055	262.015	-25.041	396.826
	Oax.	-451.436	396.394	-55.042	479.434
	Oéq.	-491.213	396.143	-95.070	487.825
<i>Scalaire-Pauli</i>	Os	-7077.319	10109.419	3032.100	648.519
	Cax.	-277.885	260.659	-17.226	383.316
	Céq.	-285.330	260.997	-24.333	397.322
	Oax.	-453.053	396.537	-56.515	481.286
	Oéq.	-494.219	396.239	-97.980	488.880
<i>SpinOrbite-Zora(S)^(a)</i>	Os	-6250.381	10100.120	3736.152	747.960
	Cax.	-279.156	260.997	-20.055	381.727
	Céq.	-287.260	262.001	-24.175	385.050
	Oax.	-452.102	396.387	-57.788	483.890
	Oéq.	-491.869	396.139	-95.386	475.360
<i>SpinOrbite-Pauli(S)^(b)</i>	Os	-7003.283	10109.620	2992.950	664.280
	Cax.	-278.203	260.630	-11.584	379.411
	Céq.	-285.560	260.972	-17.785	385.181
	Oax.	-454.099	396.531	-58.084	483.351
	Oéq.	-495.000	396.238	-99.788	486.847

Commentaires:

- a: Le terme de spin orbite est de -113.586 (Os), -1.896 (Cax.), 1.084 (Céq.), -2.073 (Oax.) et 0.343 (Oéq.).
b: Le terme de contact de Fermi est de -113.387 (Os), 5.988 (Cax.), 6.804 (Céq.), -0.516 (Oax.) et -1.025 (Oéq.).

Tableau6b: Molécule Os (CO)₄, constantes de couplage spin-spin

	direct K(10 ¹⁹ Kg.m ⁻² .s ⁻² .A ⁻²)				indirect J(Hz)			
	Diam.	Para.	Ferm.	Tot.	diam.	Para.	Ferm.	Tot.
<i>Tzp</i>								
<i>Os-Cax.</i>	0.219	-7.460	1120.507	1113.266	0.015	-0.522	78.453	77.946
<i>Os-Céq.</i>	0.221	-23.089	931.975	909.107	0.015	-1.617	65.253	63.651
<i>Os-Oax.</i>	-0.105	30.415	168.885	199.195	0.004	-1.148	-6.376	-7.520
<i>Os-Oéq.</i>	-0.104	-22.792	117.456	94.560	0.004	0.860	-4.434	-3.570
<i>Zora</i>								
<i>Os-Cax.</i>	0.222	-6.511	487.902	481.613	0.016	-0.456	34.161	33.720
<i>Os-Céq.</i>	0.224	-20.266	404.581	384.539	0.016	-1.419	28.327	26.924
<i>Os-Oax.</i>	-0.106	28.963	70.285	99.141	0.004	-1.093	-2.653	-3.743
<i>Os-Oéq.</i>	-0.105	-17.482	53.023	35.436	0.004	0.660	-2.002	-1.338
<i>Scalaire-Zora</i>								
<i>Os-Cax.</i>	0.236	-9.919	1504.452	1494.768	0.016	-0.694	105.335	104.657
<i>Os-Céq.</i>	0.237	-21.982	1261.836	1240.091	0.017	-1.539	88.348	86.825
<i>Os-Oax.</i>	-0.109	28.663	191.784	220.338	0.004	-1.082	-7.240	-8.318
<i>Os-Oéq.</i>	-0.108	-17.961	107.041	88.972	0.004	0.678	-4.041	-3.359
<i>SpinOrbite-Zora(Single)</i>								
<i>Os-Cax.</i>	0.236	-8.403	1480.498	1472.331	0.016	-0.588	103.658	103.086
<i>Os-Céq.</i>	0.237	-22.091	1240.171	1218.317	0.017	-1.547	86.831	85.301
<i>Os-Oax.</i>	-0.109	34.594	189.703	224.188	0.004	-1.306	-7.162	-8.464
<i>Os-Oéq.</i>	-0.108	-20.069	107.508	87.331	0.004	0.758	-4.059	-3.297

Commentaire: (Single) indique que l'optimisation de géométrie n'est pas disponible en ADF.

Tableau7a: Molécule Os₃ (CO)₁₂, constantes d'écran et anisotropies

Symétrie: D _{3h}		Constante d'écran (ppm)			
		S_{para}	$S_{diam.}$	$S_{tot.}$	ΔS
<i>Tzp</i>	Os	-6345.881	9052.174	2706.294	1622.718
	Cax.	-238.782	253.919	15.138	382.138
	Céq.	-284.394	259.360	-25.034	436.166
	Oax.	-412.713	397.266	-15.446	513.578
	Oéq.	-462.487	396.954	-65.533	586.441
<i>Zora</i>	Os	-4669.001	10225.939	5556.938	1714.401
	Cax.	-312.237	260.404	-51.833	427.415
	Céq.	-284.797	260.673	-24.123	341.166
	Oax.	-519.926	396.870	-123.057	513.963
	Oéq.	-471.112	396.436	-74.677	589.772
<i>Scalaire-Zora</i>	Os	-4858.271	10098.528	5240.257	1446.581
	Cax.	-302.653	260.113	-42.540	431.150
	Céq.	-284.285	261.118	-23.167	426.178
	Oax.	-493.228	396.833	-96.395	389.283
	Oéq.	-457.558	396.600	-60.958	564.088
<i>Scalaire-Pauli</i>	Os	-5995.226	10106.589	4111.363	315.380
	Cax.	-281.933	261.198	-20.735	416.924
	Céq.	-259.271	249.503	-9.768	402.968
	Oax.	-484.638	398.940	-85.699	567.724
	Oéq.	-429.972	394.827	-35.145	442.062

Tableau7b: Molécule $Os_3(CO)_{12}$, constantes de couplage spin-spin

Symétrie: D _{3h}	direct K(10 ¹⁹ Kg.m ⁻² .s ⁻² .A ⁻²)				indirect J(Hz)				
	Diam.	Para.	Ferm.	Tot.	diam.	Para.	Ferm.	Tot.	
<i>Tzp</i>									
	<i>Os-Os</i>	0.274	257.861	41.257	107.176	0.002	1.664	-0.974	0.691
	<i>Os-Cax.</i>	0.535	-38.936	879.949	841.548	0.037	-2.726	61.610	58.921
<i>Os-Céq.</i>	0.466	-19.925	1151.102	1131.643	0.033	-1.395	80.595	79.232	
<i>Zora</i>									
	<i>Os-Os</i>	0.253	199.095	-14.953	184.395	0.002	1.285	-0.096	1.190
	<i>Os-Cax.</i>	-0.294	3.785	-17.548	-14.056	-0.021	0.265	-1.229	-0.984
<i>Os-Céq.</i>	0.430	-16.710	465.020	448.740	0.030	-1.170	32.559	31.419	
<i>Scalaire-Zora</i>									
	<i>Os-Os</i>	0.274	152.848	175.557	328.679	0.002	0.986	1.133	2.121
	<i>Os-Cax.</i>	0.532	-36.142	1197.100	1161.490	0.037	-2.531	83.815	81.322
<i>Os-Céq.</i>	0.463	-21.429	1482.981	1462.015	0.032	-1.500	103.831	102.363	
<i>SpinOrbite-Zora</i>									
	<i>Os-Os</i>	0.274	121.093	155.037	276.404	0.002	0.781	1.000	1.783
	<i>Os-Cax.</i>	0.532	-36.093	1194.452	1158.892	0.037	-2.527	83.630	81.140
<i>Os-Céq.</i>	0.463	-21.869	1489.653	1468.247	0.032	-1.531	104.299	102.800	

Tableau8: Molécule $Os_4(CO)_{15}$, constantes d'écran et anisotropies

Symétrie: D _{3h}		Constante d'écran (ppm)			
		S _{para}	S _{diam.}	S _{tot.}	ΔS
<i>Tzp</i>	Os(1)	-6672.368	9051.002	2378.634	1303.780
	Os(2)	-5575.679	9051.539	3475.860	1658.574
	Os(3, 4)	-6986.949	9052.520	2065.571	3235.809
	C(5)	-290.877	262.216	-28.661	389.182
	C(6, 7)	-291.693	258.151	-33.543	429.373
	C(8, 11)	-285.276	259.996	-25.279	415.100
	C(9, 10)	-276.996	260.128	-16.869	415.351
	C(12, 13)	-327.536	258.779	-68.757	380.277
	C(14, 15)	-300.211	258.305	-41.905	463.382
	C(16, 17, 18, 19)	-323.372	259.187	-64.185	368.716
	O(20)	-438.575	396.605	-41.971	466.282
	O(21, 22)	-497.727	396.397	-101.330	513.847
	O(23, 26)	-484.550	396.145	-88.404	536.676
	O(24, 25)	-442.249	396.725	-45.524	567.801
	O(27, 28)	-555.323	397.318	-158.005	349.577
	O(29, 30)	-485.865	396.649	-89.216	631.059
	O(31, 32, 33, 34)	-559.067	396.822	-162.245	395.836
<i>Zora</i>	Os(1)	-5552.091	10234.142	4682.051	1217.562
	Os(2)	-4518.230	10222.280	5704.050	1431.053
	Os(3, 4)	-5833.378	10224.720	4391.342	2913.038
	C(5)	-292.923	265.724	-27.199	369.711
	C(6, 7)	-287.886	258.505	-29.381	427.048
	C(8, 11)	-281.604	260.153	-21.451	404.296
	C(9, 10)	-275.391	261.103	-14.288	412.342
	C(12, 13)	-329.492	262.077	-67.416	380.641
	C(14, 15)	-298.751	259.027	-39.723	463.301
	C(16, 17, 18, 19)	-322.957	260.500	-62.456	366.537
	O(20)	-442.828	396.751	-46.077	467.230
	O(21, 22)	-500.584	394.879	-105.706	522.198
	O(23, 26)	-486.853	395.519	-91.335	543.904
	O(24, 25)	-445.287	396.205	-49.082	571.307
	O(27, 28)	-556.980	397.768	-159.212	355.183
	O(29, 30)	-484.057	396.040	-88.016	641.447
	O(31, 32, 33, 34)	-562.279	396.566	-165.713	395.400
<i>Scalaire-Zora</i>	Os(1)	-5921.069	10099.574	4178.504	1299.413
	Os(2)	-4566.658	10099.089	5532.430	942.500
	Os(3, 4)	-5872.756	10098.958	4226.202	2435.720
	C(5)	-295.298	264.367	-30.931	380.170
	C(6, 7)	-288.869	259.714	-29.154	424.634
	C(8, 11)	-29.154	260.591	-24.106	416.327
	C(9, 10)	-277.080	261.478	-15.603	407.790
	C(12, 13)	-317.660	260.547	-57.113	384.254
	C(14, 15)	-289.495	260.038	-29.458	468.392
	C(16, 17, 18, 19)	-313.317	260.424	-52.893	372.788
	O(20)	-438.900	396.559	-42.341	436.088
	O(21, 22)	-479.482	395.816	-83.666	486.362
	O(23, 26)	-472.756	395.662	-77.094	522.580
	O(24, 25)	-435.282	396.727	-38.555	543.212
	O(27, 28)	-521.904	397.290	-124.614	383.430
	O(29, 30)	-457.528	396.412	-61.115	649.925
	O(31, 32, 33, 34)	-531.956	396.639	-135.317	409.582

IV.5- Conclusion

Nous avons, à travers le code ADF appliqué la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité au calcul des grandeurs magnétiques de quelques espèces moléculaires simples et à des clusters d'Osmium. Afin de rester dans le cadre de la méthode, il a été procédé à une optimisation de la géométrie, et quelques résultats thermodynamiques ont dans un but de complémentarité été présentés.

Concernant les composés renfermant des atomes lourds, l'approche relativiste s'avère absolument nécessaire pour une bonne description des grandeurs de RMN.

Bibliographie

1. T. Ziegler, *Chem. Rev.* **91**, 651 (1991).
2. T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **73**, 743 (1995).
3. R. G. Parr et W Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, Oxford (1989).
4. J. K. Labanovsky et J. W. Andzelm, *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, New York (1991).
5. P. Politzer et J. M. Seminario, *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*, Elsevier Ed., Amsterdam (1995).
6. 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).
7. E. J. Baerends, D. E. Ellis et P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973).
8. E. J. Baerends et P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 52 (1973).
9. E. J. Baerends, *Ph.D Thesis*, Free University, Amsterdam, Netherlands (1973).
10. E. J. Baerends et P. Ros, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **12**, 169 (1978).
11. G. te Velde, *Amsterdam Density Functional (ADF)*, User Guide, Release 1.1.3, Department of Theoretical Chemistry, Amsterdam, Netherlands (1994).
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. V. B. Berestetskij, E. M. Lifshitz et E. M. Pitaevskij, *Relativistic Quantum Mechanics*, Pergamon Press, Oxford, New York (1971).
22. J. J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics*, Addison- Wesley, Redwood City, CA (1967).
23. R. E. Moss, *Advanced Molecular Quantum Mechanics*, Chapman and Hall, London (1973).
24. R. Mc Weeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2nd ed., Academic Press, London, New York (1989).
25. E. R. Corey et L. Y. Dahl, *Inorg. Chem.* **1**, 521 (1962).
26. M. R. Churchill et B. G. Deboer, *Inorg. Chem.* **16**, 878 (1977).
27. V. J. Johnston, F. W. B. Einstein et R. K. Pomeroy, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7221 (1987).
28. W. Wang, F. W. B. Einstein et R. K. Pomeroy, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1737 (1992).

29. F. Z. Hallala, N. Nebbache, M. Bencharif, J-Y. Saillard et J-F. Halet, *J. Soc. Alger. Chim.*, **9**, 91(1999).
30. T. Benlecheb, F. Z. Hallala, M. Bencharif et L. Bencharif, *J. Soc. Alger. Chim.* **13**, 93(2003).
31. D. Mingos, D. Michael et D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall I.N.C, 249 (1990).
32. G. Schreckenbach et T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **99** , 606, (1995).
33. G. Schreckenbach and T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.*, **61**, 899, (1997).
34. S. K. Wolff and T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **109**, 895, (1998).
35. J. Autschbach and T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **113**, 936, (2000).
36. J. Autschbach and T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9410, (2000).
37. R. M. Dickson and T. Ziegler, *J. Phys. Chem.*, **100**, 5286, (1996).
38. J. Khandogin and T. Ziegler, *Spectrochim. Acta*, **A55**, 607, (1999).
39. B. Chesnut, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. **21**, G.A. Webb Ed., Academic Press, New York (1989).
40. H. Fukui, *Mag. Res. Rev.*, **11**, 205, (1987).

CONCLUSION GENERALE

Nous avons présenté dans le cadre de cette thèse une théorie générale du magnétisme moléculaire.

Ainsi, le contenu du **chapitre I** donne une description générale des propriétés moléculaires; nous y avons abordé en particulier les problèmes de calcul des constantes d'écran nucléaires et des constantes de couplage de RMN. Nous avons exposé dans le cadre de la technique analytique les différentes méthodes liées à la particularité de la présence de champ, qui se traduit par une problématique nouvelle, à savoir la dépendance de l'origine de jauge dans le calcul des diverses grandeurs magnétiques. Un cas spécial a été réservé à la méthode GIAO, introduite par London et qui est la pratique du point de vue de son utilisation.

Depuis longtemps, on a pu s'apercevoir que les atomes et molécules contenant des noyaux lourds présentaient des effets relativistes, illustrés par le fait que les électrons dans ce type de composés atteignent des vitesses proches de celle de la lumière. Nous avons rappelé dans le **chapitre II** le cadre théorique de la relativité en chimie quantique et nous avons présenté dans cette optique quelques aspects des difficultés liées aux calculs des paramètres de RMN.

Dans le **chapitre III**, nous avons développé un formalisme général qui contient la théorie des perturbations couplées Hartree-Fock de Mc Weeny, qui apparaît comme un cas spécial. A part son intérêt théorique, notre formulation est particulièrement adaptable aux calculs ab initio des polarisabilités électriques, des susceptibilités magnétiques et des constantes d'écran nucléaires, par l'utilisation de bases LCAO dépendantes du champ et exprimées sous la forme GIAO (pour les propriétés magnétiques). Nous avons ainsi, dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock-Roothaan développé au prix d'un grand effort différentes équations définissant les propriétés magnétiques du premier et du second ordre. Considérant simplement la perturbation modifiant explicitement la base LCAO, nous avons montré que notre formalisme est beaucoup plus général que celui de Mc Weeny.

La partie pratique de ce travail a été développée dans le **chapitre IV**, où nous avons utilisé le code ADF basé sur l'usage de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Plusieurs variantes de calculs des constantes d'écran magnétique et des constantes de couplage entre spins nucléaires, pour des molécules simples et pour des composés d'Osmium ont été présentés. Nous avons systématiquement procédé à une optimisation géométrique (afin de rester dans le cadre de ce code), puis abordé l'aspect IR et thermodynamique de ces composés. Les calculs de RMN ont montré que les résultats sont sensibles aux diverses techniques disponibles en ADF, et particulièrement aux effets relativistes pour le noyau d'Osmium.

Il nous paraît évident que ce travail pratique n'est pas suffisant pour pouvoir porter un jugement définitif sur l'applicabilité du code ADF dans le calcul des grandeurs de RMN.

Néanmoins, nous comptons grâce à l'acquisition prochaine d'une machine dotée d'un bi-processeur puissant et de la dernière version améliorée de l'ADF poursuivre l'optique de cette thèse, en étendant nos calculs à de plus grosses molécules contenant d'autres éléments lourds.

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 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 deuxième partie donne un bref aperçu de l'approche relativiste du calcul des paramètres de RMN, dont particularités théoriques sont discutées.*
- *Dans le cadre de la théorie des perturbations de Mc Weeny en méthode de HFR, un développement original qui tient compte de la modification de la base LCAO au premier et au second ordre en présence de champ externe est présenté dans la troisième partie.*
- *La quatrième 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, 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 الجانبي النظري المرتبط بكيفية تحديد مقادير الدرجة الثانية التي تمكنا 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.
 - في إطار نظرية الاضطراب لـ *Mc Weeny* و بطريقة *HFR*. بلورة غير مسبوقه، تأخذ بعين الاعتبار تغيرات القاعدة *LCAO*، في الدرجة الأولى و الثانية بوجود حقل خارجي قدمت في القسم الثالث.
 - القسم الأخير، يعنى 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.

We have developed a general formalism which contains the Mc Weeny's coupled Hartree-Fock perturbation theory as a special case.

The application of DFT method to the computation of some small molecules and 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.