

Table des matières

Introduction	6
CHAPITRE I : DENSITE DE SPIN : PHENOMENE ET EVALUATION	8
I. Magnétisme de la matière	8
1. Mouvements de particules chargées et conséquences	8
2. Origine du diamagnétisme	8
3. Origine du paramagnétisme	8
4. Moments magnétiques	9
II. Traitement quantique du mouvement de spin	10
Effet Zeeman :	11
III. Spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (RPE)	12
1. Résonances	12
2. Temps de relaxation	13
3. Développement de la RPE	14
4. Applications de la RPE	14
IV. Estimation de la densité de spin par les méthodes de chimie quantique	15
1. Introduction	15
2. Equation de Schrödinger indépendante du temps.	15
3. L'approximation de Born-Oppenheimer	17
5. L'approximation de l'électron indépendant	17
6. Déterminant de Slater	18
7. La méthode Hartree-Fock	19
8. Théorie des orbitales moléculaires	21
9. Théorie Valence Bond	22
10. Bases d'orbitales atomiques	23
11. Variantes ab initio et semi-empirique du cadre Hartree-Fock	26
12. La corrélation électronique	27
13. Les méthodes post-Hartree-Fock	28
a. La méthode d'interaction de configuration	28
b. La méthode Moller-Plesset	28
c. La méthode des clusters couplés	30
14. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	30
15. Approches de l'analyse de population	32
a. Approche de Mulliken	32
b. Approche NPA	32
c. L'analyse NBO	33
16. Evaluation de la densité de spin	34

CHAPITRE II : ASPECTS DE SYNTHÈSE ET APPLICATIONS DE RADICAUX NITROXYDES	34
I. Synthèse de nitroxydes	34
II. Applications des nitroxydes	39
CHAPITRE III : ESTIMATION THEORIQUE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE LOCALE DE RADICAUX NITROXYDES	40
I. Les molécules étudiées	40
II. Détails des calculs	43
III. Energie et stabilité des structures optimales	43
IV. Etude structurale	46
1. Les liaisons	46
2. Les angles de liaisons	49
3. L'angle dièdre ONHX	52
V. Les charges atomiques	53
Le calcul des charges a été fait selon la méthode de Mulliken	53
1. Charge de l'atome d'oxygène	53
2. Charge de l'atome d'azote	54
3. Charge de l'atome d'hydrogène	55
4. Charge de l'atome de l'atome X= (F,Cl,C de CH ₃ , C de CN)	56
VI. La densité de spin	57
1. Densité de spin de l'atome d'oxygène	57
2. Densité de spin de l'atome d'azote	58
3. Densité de spin de l'atome X =(F,Cl,C de CH ₃ , C de CN) et l'atome d'hydrogène	59
CONCLUSION	61
BIBLIOGRAPHIE	62

Liste des tableaux

Tableau 1 : Energie en Hartree, nombre de fréquences négatives des structures symétriques Nfn, différence d'énergie entre la structure symétrique et la structure non symétrique Est.....	44
Tableau 2 : Energie en Hartree, nombre de fréquences négatives des structures symétriques Nfn, différence d'énergie entre la structure symétrique et la structure non symétrique Est.....	45
Tableau 3 :longueur de la liaison N-O	46
Tableau 4 : longueur de la liaison N-H	47
Tableau 5 : longueur de la liaison N-X.....	48
Tableau 6 :l'angle ONX	49
Tableau 7 : l'angle ONH.....	50
Tableau 8 : l'angle HNX	51
Tableau 9 :l'angle dièdre ONHX	52
Tableau 10 :la charge sur l'atome d'Oxygène	53
Tableau 11 : la charge sur l'atome d'azote	54
Tableau 12 : la charge sur l'atome d'hydrogène.....	55
Tableau 13 : la charge sur l'atome X	56
Tableau 14 : densité de spin sur O.....	57
Tableau 15 : densité de spin sur N.....	58
Tableau 16 : densité de spin sur X.....	59
Tableau 17 : densité de spin sur H.....	60

Liste des figures

Figure 1 : effet zeeman.....	12
Figure 2 :porphyrexide	35
Figure 3 : diarylnitroxyde	35
Figure 4 :biradicauxpipéridiniques	36
Figure 5 :2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridone-1-oxyle (4-oxo-TEMPO)	36
Figure 6:nitronyl nitroxydes	37
Figure 7 :oxydation des amines secondaires en nitroxydes.....	38
Figure 8 : oxydation des amines tertiaire en nitroxydes.....	38
Figure 9:oxydation des hydroxylamines en nitroxydes.....	39
Figure 10 : Structure des molécules étudiées	41
Figure 11 : les orbitales de H ₂ NO	42

Introduction

Un radical libre est une espèce chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe, c'est ce nombre impair d'électrons qui rend le radical instable, donc doté d'une réactivité particulière et courte durée de vie. Ils sont produits par la rupture d'une liaison covalente d'une façon homolytique ou par la réaction d'un radical avec une molécule ne comportant pas des électrons célibataires. Parmi les radicaux libres, les nitroxydes constituent une importante série dont les deux plus anciens sont le sel de PREMAY ou nitrosodisulfonate de potassium : $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{NO}$ et le diphénylnitroxyde : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NO}$. Depuis lors, un grand nombre de radicaux nitroxydes stables ont été synthétisés.

A cause de la présence de l'électron célibataire les radicaux sont paramagnétiques. Ils sont alors utilisés comme sonde biologiques. Il est bien clair que cette propriété est liée à la densité de spin. Il est donc intéressant de l'évaluer et étudier sa distribution dans le radical. On s'est proposé alors de développer une approche d'évaluation basé sur la théorie valence bond. Avant d'appliquer cette approche aux radicaux à intérêt dans les applications médicales, nous avons opté à valider cette dernière sur des radicaux modèles présentant différents effets de structure. Dans ces radicaux simples on maintient le groupement nitroxyde. Cependant les radicaux liés à l'azote sont plus simples tels que : H, OH, Cl, F, CN, et CH_3 . Dans la structure de Lewis de ces radicaux on a une liaison π à 3 électrons. Donc l'électron célibataire se trouve qdans le système π . La séparation entre le système π et le système σ facilite les calculs et on peut évaluer la densité de spin à partir de l'analyse de population du système π seulement. Cette séparation facilite aussi l'application de la théorie valence bond. La première partie du travail concerne l'effet de la géométrie plane sur les paramètres de structure, la stabilité et la distribution de charge de radicaux modèles. Ce travail est effectué à différents niveaux du calcul quantique.

Pour la présentation de l'essentiel des résultats obtenus, ce mémoire est composé, en plus de l'introduction générale et la conclusion générale, de trois chapitres. Le premier chapitre concerne les propriétés magnétiques de molécules. On y donne un aperçu des aspects fondamentaux. Il aborde la méthode spectroscopique qui permet de révéler les propriétés paramagnétique de molécules. Une bonne partie de ce chapitre est consacrée à l'approche

quantique de l'évaluation de la densité de spin. Dans le deuxième chapitre la synthèse et les applications des radicaux nitroxydes sont abordés brièvement. Dans le troisième chapitre tous les résultats obtenus sont présentés et analysés.

Chapitre I : Densité de spin : phénomène et évaluation

I. Magnétisme de la matière

1. Mouvements de particules chargées et conséquences

Aux mouvements suivant les trois directions de l'espace on associe pour les particules élémentaires d'une molécule (noyau et électron) des mouvements de rotation de la particule autour d'elle-même. On l'appelle mouvement de spin. Etant donné que ces particules portent des charges électriques, leurs mouvements de spin et de rotation de l'électron autour du noyau peuvent créer des moments magnétiques. Les moments magnétiques orbital et de spin sont responsables des propriétés magnétiques des molécules et matériaux(1). Il n'est pas possible d'ignorer l'aspect quantique de ces phénomènes : en 1919, dans sa thèse de Doctorat, J. H. van Leeuwen prouva qu'il était impossible d'expliquer le magnétisme uniquement à l'aide de l'électrodynamique de Maxwell et de la mécanique statistique classique(2).

2. Origine du diamagnétisme

L'effet d'un champ magnétique est de donner à l'ensemble du mouvement électronique une vitesse angulaire de rotation autour de la direction de ce champ. Classiquement on parle de l'apparition d'un moment magnétique. Il s'agit du phénomène classique d'induction. Le moment magnétique induit est proportionnel au champ appliqué et s'oppose à ce dernier. C'est l'origine du diamagnétisme qui est donc un phénomène tout à fait général mais qui peut être masqué par les autres phénomènes dont les effets sont plus importants(3).

3. Origine du paramagnétisme

Lorsque les atomes possèdent leur propre moment magnétique permanent, le diamagnétisme (toujours présent) est masqué par le paramagnétisme. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, ces atomes, petits aimants permanents, s'orientent selon le champ appliqué et l'amplifient(4). Ce phénomène est limité par l'agitation thermique et dépend fortement de la température. Il est lié à l'existence d'électrons non appariés.

4. Moments magnétiques

Une molécule ou un matériau peuvent avoir un moment magnétique permanent ainsi qu'un moment magnétique induit par un champ magnétique. Les phénomènes magnétiques sont décrits à l'aide de deux vecteurs(5) :

$\vec{H}$: Champ magnétique. Unités $A.m^{-1}$

$\vec{B}$: Induction magnétique ou champ d'induction ou densité de flux magnétique.
Unité $1 V.s.m^{-2} = 1 \text{ Tesla (T)} = 10^4 \text{ Gauss}$

Lorsqu'un champ magnétique $\vec{H}$ agit sur un matériau, les effets observables dépendent de l'induction $\vec{B}$. Dans les milieux aimantés, l'analogue de la polarisation

électrique est l'aimantation $\vec{M} = \chi \vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{H}$ ce qui permet de définir la susceptibilité magnétique χ . μ_0 est la perméabilité magnétique du vide ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} V.s.A^{-1}.m^{-1}$).

Dans le vide l'aimantation est nulle $\vec{M} = \vec{0}$, d'où $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$. Dans la matière le champ magnétique et l'induction magnétique sont proportionnelle $\vec{B} = \mu \vec{H}$. Le facteur de proportionnalité μ définit la perméabilité relative μ_r , telle que $\mu = \mu_0 \mu_r$. On obtient $\chi = \mu_r - 1$

Il est possible de faire une confusion entre $\vec{B}$ et $\vec{H}$. Ceci provient de l'utilisation de l'unité uém ; unité électromagnétiques du système des unités CGS. Dans ce cas $\vec{B} = \vec{H}$ dans le vide. Alors que la susceptibilité est sans dimension dans le système international, elle a les dimensions de l'inverse d'un volume (en cm^{-3}) dans le système uém CGS,

avec
$$\chi(u.é.m.C.G.S) = \frac{1000}{4\pi} \chi(S.I)$$

II. Traitement quantique du mouvement de spin

Dans la matière chaque électron possède une propriété que lui conférerait sa rotation autour d'un noyau atomique, que l'on caractérise par une grandeur vectorielle appelée moment angulaire orbital(6). Il possède de plus un moment angulaire intrinsèque, analogue à celui d'un gyroscope, lié à son mouvement de spin. À chaque moment angulaire est associé un moment magnétique. L'électron étant une particule chargée animée de mouvements de rotation, il lui correspond donc un moment magnétique $\vec{\mu}$ directement proportionnel au moment cinétique de rotation $\vec{J}$. Le rapport de proportionnalité est le rapport gyromagnétique γ : $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$. Les deux opérateurs quantiques qui caractérisent le mouvement de l'électron en termes de moment angulaire sont le spin $\vec{S}$ et le moment angulaire orbital $\hat{L}$ (7). De ce que précède on a :

$$\hat{\mu}_{orbital} = -\gamma_{orbital} \hat{L}$$

$$\hat{\mu}_{spin} = -\gamma_{spin} \hat{S}$$

Rigoureusement ces deux moments interagissent. Une bonne approximation est de négliger cette interaction. Ainsi, les mouvements d'espace et le mouvement de spin sont découplés. On dit qu'on néglige le couplage spin-orbite. Dans ce cas en mécanique quantique, la fonction d'onde totale est le produit de deux fonctions : l'une dépendant des coordonnées de l'espace, et l'autre de la coordonnée de spin(8). Par ailleurs, il se trouve que très souvent, dans l'édifice moléculaire le moment orbital est inhibé (quenching du moment orbital) et que seule subsiste la contribution du spin au moment magnétique.

L'opérateur de spin possède une valeur propre $S=1/2$ deux fois dégénérée ($2S+1=2$). Les états sont désignés par α et β . Cet opérateur a les propriétés suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{S}_x |\beta\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle \\ \hat{S}_y |\beta\rangle = \frac{-i}{2} |\alpha\rangle \\ \hat{S}_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle \\ \hat{S}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle \end{array} \right.$$

Effet Zeeman :

Classiquement, l'électron dans son mouvement de spin est comme une boucle de courant et génère un dipôle magnétique orienté perpendiculairement à la surface de son mouvement, selon les règles d'orientation des produits vectoriels. Soit $\vec{\mu}$ le moment du dipôle magnétique de l'électron $\vec{\mu} = g_e \beta_e \vec{S}$, où g_e est appelé le facteur g de l'électron libre ($g_e=2.0023$) et

$\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e}$ est le magnéton de Bohr électronique tel que

($\beta_e=9.2741 \times 10^{-21}$ erg/Gauss $=9.2741 \times 10^{-24}$ J/T en SI). Lorsqu'on le place dans un champ

magnétique $\vec{H}$, l'hamiltonien d'interaction entre eux est telle que : $W = -\vec{\mu} \bullet \vec{H} = g\beta_e H S_z$

S_z est la projection de l'opérateur spin électronique suivant l'axe z . S_z est ici sans dimension.

Cet hamiltonien agit sur les fonctions de spin $|m_s\rangle$ de l'électron et lève la dégénérescence entre les états $m_s = +1/2$ (spin parallèle au champ magnétique) et $m_s = -1/2$ (spin antiparallèle au champ magnétique). Les deux énergies propres des deux niveaux électroniques deviennent :

$E_\alpha = \frac{1}{2} g_e \beta_e H_0$ et $E_\beta = -\frac{1}{2} g_e \beta_e H_0$. La dégénérescence de spin intrinsèque d'un électron libre

est levée dans un champ magnétique : c'est l'effet Zeeman(9).

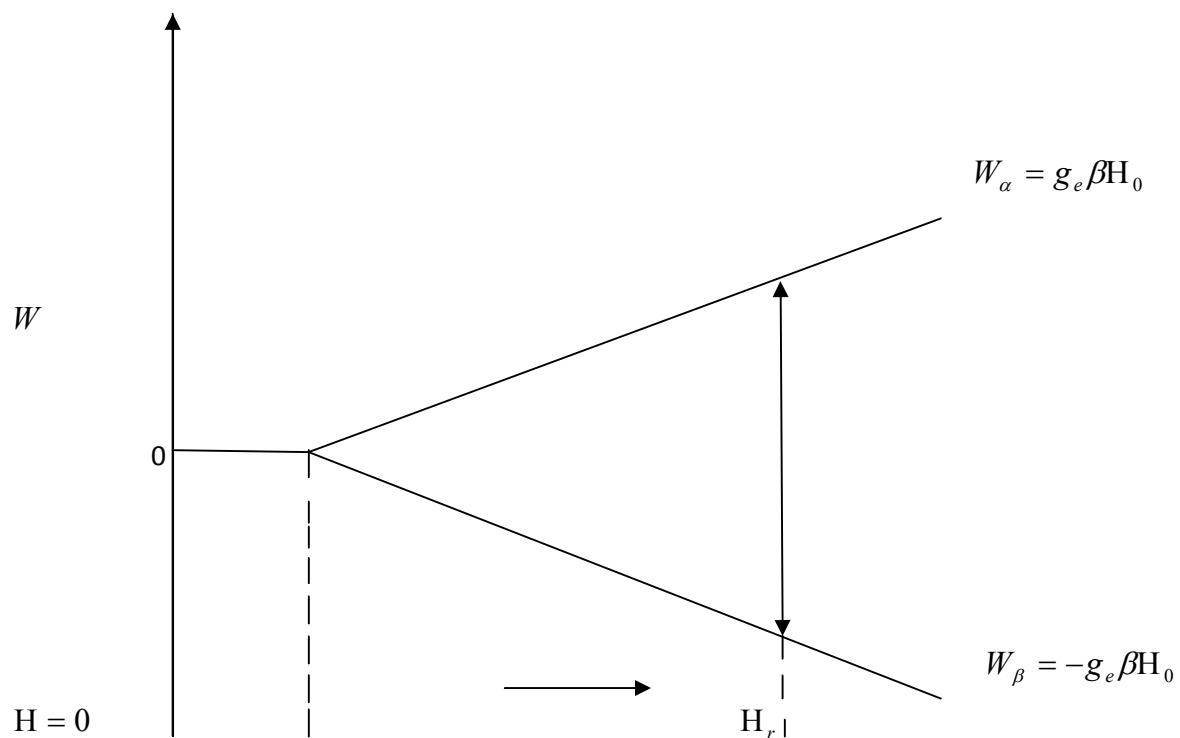


Figure 1 : effet zeeman

III. Spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (RPE)

1. Résonances

A l'électron avec son moment magnétique dans un champ magnétique statique, ajoutons un autre champ magnétique, beaucoup plus petit, perpendiculaire au champ statique et tournant autour de lui. Sous certaines conditions, le mouvement de l'aimantation peut être fortement perturbé. Cette réponse sélective du système à une excitation périodique de fréquence bien déterminée constitue le phénomène de résonance. La perturbation du mouvement de l'aimantation est détectée par l'intermédiaire de la force électromotrice que

cette aimantation induit dans une bobine entourant l'échantillon. Seule la composante de l'aimantation qui est perpendiculaire au champ statique appliqué, induit un signal(10). La technique spectroscopique de résonance paramagnétique électronique dite RPE consiste à induire des transitions permises par les règles de sélection ($\Delta m_S = \pm 1$) entre ces deux niveaux en appliquant un champ micro-onde de fréquence ν tout en respectant deux conditions :

- la direction du champ micro-onde doit être perpendiculaire au champ H_0 statique
- le champ magnétique H_0 doit vérifier la condition de résonance

$$\Delta E = \left| E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} \right| = g\beta H_0 = h\nu$$

Pour des raisons techniques, un spectre RPE est enregistré en faisant varier H_0 à fréquence de rayonnement ν fixe.

Remarque

L'intensité du signal sera d'autant plus grande que le niveau inférieur sera plus peuplé. D'après la distribution de Boltzmann à température ambiante et en bande X: $N_\beta/N_\alpha = \exp(h\nu/kT) = \exp(10/6240) = 1.0016$. La différence de population est donc faible et tout phénomène qui tendra à diminuer ce faible écart de population aura un effet drastique sur l'intensité du signal (par saturation par exemple).

2. Temps de relaxation

Le temps de relaxation est un temps caractéristique d'un système pour que celui-ci retourne à l'équilibre. Les notions de temps de relaxation sont identiques à leur définition en RMN : spin-spin (T_2) et spin-réseau (T_1). Ce sont évidemment les mécanismes de relaxation qui vont être très différents. Les valeurs de T_1 typiques sont de l'ordre de la ns. Par ailleurs, et c'est la différence majeure avec la RMN, la RPE d'utilisation la plus commune est la RPE en onde continue, et non pas en onde pulsée. Bien que la technique de RPE pulsée soit commercialisée, son utilisation est encore assez confidentielle, dans la mesure où il n'est pas possible de générer des impulsions de l'ordre de la ns ou plus courtes encore. Le temps mort des spectromètres en onde pulsée est trop grand pour ouvrir à une utilisation plus large(11).

3. Développement de la RPE

1945 Le physicien E. Zavoïsky (URSS) effectue la première observation d'un signal RPE.

1952 Les physiciens du laboratoire Clarendon à Oxford jettent les bases théoriques et expérimentales de cette nouvelle spectroscopie.

1952 1er spectre d'un radical libre.

1960 Développement par des chimistes : Bloembergen, Purcell, Pound, Bloch, etc., parallèlement à leurs travaux sur la résonance magnétique nucléaire (RMN) (12).

4. Applications de la RPE

Le but de la résonance paramagnétique électronique est d'étudier les transitions entre les deux niveaux de spin électroniques dont la dégénérescence a été levée par l'application d'un champ magnétique externe (13).

La RPE est un puissant moyen d'investigation des systèmes paramagnétiques, c'est-à-dire ayant des électrons non appariés tels que les sels et complexes de métaux de transition, les radicaux, etc.

Les renseignements fournis par la RPE concernent la structure électronique et géométrique des systèmes étudiés, leur comportement dynamique, les mécanismes de réaction, etc. De plus, la RPE ne s'applique pas uniquement aux ions paramagnétiques. Sa sensibilité est telle que des radicaux ou des ions paramagnétiques peuvent être utilisés comme sondes dans des systèmes diamagnétiques, sans pour autant perturber ces systèmes (techniques de marquage de spin) : études de solvation, de mécanismes de transferts dans les systèmes biologiques, études conformationnelles de polymères, etc.

Comparée à la RMN, la RPE est une technique beaucoup plus sensible (facteur 1000-2000), mais l'interprétation des spectres est plus délicate, notamment à cause des effets d'anisotropie et à cause du couplage entre les moments de spin électronique et orbital. Les mesures quantitatives sont également moins faciles à effectuer avec la RPE qu'avec la RMN.

Le terme utilisé dans la littérature anglo-saxonne pour désigne cette spectroscopie est : EPR (Electron Paramagnetic Resonance) alors qu'en français on parle de RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) (14).

IV. Estimation de la densité de spin par les méthodes de chimie quantique

1. Introduction

En chimie Théorique on étudie les phénomènes chimiques à travers un raisonnement théorique fondamental. Lorsqu'on s'appuie uniquement sur des données issues de l'application des principes de la mécanique quantique, on parle alors de la chimie quantique. Depuis la fin de la seconde guerre mondiale le progrès dans les ressources informatiques a permis le développement de cette branche. Le but de la chimie quantique est d'interpréter ou prévoir le comportement d'un système chimique à partir de sa fonction d'onde ou de sa densité électronique. On peut donc estimer la densité de spin qui est la différence entre la densité des électrons de spin alpha et la densité de spin bêta. Les études réalisées dans le cadre de ce mémoire ont pour objectif l'analyse des densités de spin de molécules de nitroxydes.

Les fonctions d'onde sont obtenues en recherchant les solutions de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Les interactions entre les particules pris en compte en chimie sont indépendants du temps. Ainsi le chimiste s'intéresse aux états stationnaires et particulièrement l'état fondamental. Les fonctions d'onde de ces états sont les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

2. Equation de Schrödinger indépendante du temps.

Soit un système chimique constitué de N noyaux et n électrons. Les positions des noyaux sont définies par les vecteurs R_A et celles des électrons par les vecteurs r_i . L'équation de Schrödinger indépendante du temps de ce système s'écrit (15):

$$H(\vec{R}_A, \vec{r}_i) \Psi(\vec{R}_A, \vec{r}_i) = E \Psi(\vec{R}_A, \vec{r}_i) \quad (1)$$

H est l'hamiltonien du système tel que :

$$H(\vec{R}_A, \vec{r}_i) = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2)$$

où $\hat{T}_N$ est l'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_N = -\sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{2m_A} \quad (3)$$

$\hat{V}_{NN}$ est l'énergie potentielle d'interactions électrostatiques entre les noyaux

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{\|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|} \quad (4)$$

et $\hat{T}_e$ est l'énergie cinétique des électrons

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} \quad (5)$$

Et $\hat{V}_{ee}$ est l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les électrons

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

avec $r_{ij} = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ et $\hat{V}_{Ne}$ est l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{\|\vec{r}_i - \vec{R}_A\|} \quad (7)$$

Tous ces termes sont écrits en unités atomiques.

A partir de ces formules on voit bien que les termes de l'hamiltonien, représentant les interactions électrostatiques, ne peuvent pas s'écrire sous forme de sommes dont les termes dépendent chacun d'une, deux ou trois coordonnées d'une seule particule. Donc l'hamiltonien n'est pas séparable, ce qui représente une difficulté théorique majeure dans la résolution de l'équation (1). Pour simplifier la recherche des solutions de cette équation on fait appel à des approximations. L'application des dites approximations permet le passage de l'équation (1) à des équations ayant un nombre de variables réduit(16).

3. L'approximation de Born-Oppenheimer

La masse d'un noyau est environ 1886 fois plus grande que celle d'un électron. Ceci implique que pour la même quantité d'énergie, les électrons ont des mouvements largement plus rapides que ceux des noyaux. Se basant sur cette constatation, Born et Oppenheimer ont supposé, les noyaux immobiles devant les électrons. Cette approximation permet d'écrire la fonction d'onde totale sous forme d'un produit de deux fonctions d'onde, l'une dépendant des coordonnées des noyaux et l'autre dépendant de celles des électrons(17).

$$\Psi(\vec{R}_A, \vec{r}_i) = \Psi_e(\vec{r}_i) \cdot \Psi_N(\vec{R}_A) \quad (8)$$

Cette approximation permet aussi de rechercher la fonction d'onde électronique pour des positions fixes des noyaux. C'est ainsi qu'on établit les cartes de potentielle. L'optimisation de géométrie applique aussi ce principe. Les conséquences de ce principe sur l'hamiltonien sont : l'énergie cinétique des noyaux s'annule et le potentiel de répulsion entre les noyaux devient une constante. L'hamiltonien de l'équation 2 devient alors :

$$H(\vec{R}_A, \vec{r}_i) = \hat{V}_{NN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (9)$$

Le terme de la répulsion nucléaire, étant constant, est retiré de l'hamiltonien. On obtient ainsi l'hamiltonien électronique He :

$$H_e(\vec{r}_i) = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (10)$$

On résout alors l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps

$$H_e(\vec{r}_i)\Psi_e(\vec{r}_i) = E_e\Psi_e(\vec{r}_i) \quad (11)$$

5. L'approximation de l'électron indépendant

Après avoir séparé les variables nucléaires et les variables électroniques on cherche une séparation entre les variables électronique pour faciliter la résolution de l'équation (11). Cette tâche n'est possible qu'on ayant recours à des approximations. En effet

le terme de la répulsion électronique ne s'écrit pas sous la forme d'une somme de termes dépendant chacun des coordonnées d'un seul électron. On remplace alors ce terme par une approximation permettant une séparation entre les électrons. Des paramètres sont introduits pour approcher de mieux ce terme. On appelle ce type d'approximation : l'approximation de l'électron indépendant. On considère que l'électron se déplace indépendamment des positions des autres électrons dans un champ moyen créé par ces derniers. La fonction d'onde électronique totale est le produit des fonctions d'onde de chaque électron $\varphi(r_i)$ et qu'on appelle orbitale(18).

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \prod_{i=1}^n \varphi(r_i) \quad (12)$$

6. Déterminant de Slater

Les électrons sont dotés d'un mouvement de spin dont les coordonnées sont indépendantes de ceux du mouvement dans l'espace. La fonction d'onde totale indépendante du temps d'un électron est le produit d'une fonction spatiale et une fonction de spin, $\varphi(r_i)\omega(s_i)$ qu'on appelle spin-orbitale. La fonction d'onde électronique d'un système à plusieurs électrons, dans le cadre de l'approximation de l'électron indépendant est un produit de spin-orbitale (19):

$$\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, r_3, s_3, \dots, r_n, s_n) = \prod_{i=1}^n \varphi(r_i)\omega(s_i) \quad (13)$$

D'un autre côté les électrons sont des fermions. D'après Pauli la fonction d'onde de plusieurs fermions doit être antisymétrique par rapport à la permutation entre deux d'entre eux. Cette condition n'est pas vérifiée par le produit de spin-orbitales. Pour respecter le principe de Pauli, en ayant une fonction propre de l'hamiltonien électronique de l'approximation de l'électron indépendant on utilise une combinaison linéaire de produits des mêmes spin-orbitales. Les produits diffèrent par la distribution des électrons sur les spin-orbitales. Tous les produits sont affectés du même coefficient. On appelle ce développement un déterminant de Slater.

$$\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_n, s_n) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, s_1) & \varphi_2(r_2, s_2) & \dots & \varphi_n(r_n, s_n) \\ \varphi_2(r_1, s_1) & \varphi_2(r_2, s_2) & \dots & \varphi_2(r_n, s_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(r_1, s_1) & \varphi_n(r_2, s_2) & \dots & \varphi_n(r_n, s_n) \end{vmatrix} \quad (14)$$

$\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est le facteur de normalisation dans le cas de spin-orbitales orthonormées. Pour que le déterminant soit non nul il faut que tous les spin-orbitales soient différentes. Deux spin-orbitales sont différentes si leurs parties d'espace ou de spin sont différentes. Etant donné qu'il existe deux fonctions de spin α et β , une seule fonction d'espace peut être utilisée pour générer deux spin-orbitales. On obtient alors un déterminant de Slater restreint. On applique cette manière de construction dans le cas de système à couches fermées où le nombre d'électrons est pair. Dans le cas de système à couches ouvertes où on a un nombre impair d'électron, les spin-orbitales sont différentes aussi bien au niveau de la fonction d'espace que de la fonction de spin. On a un déterminant de Slater non restreint. Ce type de déterminant peut être aussi utilisé dans le cas d'un système à couches fermées.

7. La méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock approche la fonction d'onde exacte d'un système polyélectronique, ayant une configuration nucléaire donnée, par un déterminant de Slater de spin-orbitale $\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_n, s_n)$. Le nombre de spin-orbitale est égale au nombre d'électrons. On utilise la méthode des variations. On minimise l'énergie électronique moyenne dans cet état par rapport aux spin-orbitales orthonormées(20).

$$\frac{\partial \langle E_e \rangle}{\partial \varphi_i} = 0 \text{ avec } \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (15)$$

$$\langle E_e \rangle = \frac{\langle \Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_n, s_n) | H_e(r_1, r_2, \dots, r_n) | \Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_n, s_n) \rangle}{\langle \Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_n, s_n) | \Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_n, s_n) \rangle}$$

La recherche des spin-orbitales répondants à ces conditions passe par la résolution des équations de Hartree-Fock :

$$f(i)\varphi_a(i) = \varepsilon_a\varphi_a(i) \quad (16)$$

$f(i)$ est l'opérateur mono-électronique de Fock donné par la formule :

$$f(i) = h(i) + \sum_b (I_b(i) + J_b(i)) \quad (17)$$

avec

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (18)$$

$$I_b = \int \varphi_b^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_b(j) dx_j \quad (19)$$

Le terme correspondant à l'énergie cinétique et l'attraction de l'électron par tous les noyaux est appelé opérateur de coulombien. Le dernier terme appelé opérateur d'échange est donné par la formule :

$$K_b = \int \varphi_b^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_a(j) dx_j \quad (20)$$

Les valeurs propres de l'opérateur de Fock ε_a sont les énergies des spin-orbitales. Il s'agit de l'énergie cinétique de l'électron, l'énergie de l'attraction de l'électron par les noyaux, l'énergie coulombienne et l'énergie d'échange. Ces deux dernières parties sont des sommes sur les N-1 autres électrons. La somme des énergies des électrons dans les spin-orbitales φ_a comptabilise deux fois l'énergie d'interaction (coulombienne et d'échange) entre deux électrons. Elle ne correspond pas donc à l'énergie électronique totale de la molécule ou atome.

Les équations de Hartree-Fock sont des équations, aux valeurs propres, non linéaire car l'opérateur de Fock dépend des fonctions propres. La résolution de ces équations se fait d'une manière itérative. On appelle cette procédure la méthode du champ auto cohérent. L'utilisation d'un déterminant de Slater restreint facilite le développement de la procédure.

On parle alors de la méthode Hartree-Fock restreinte RHF. Dans la méthode Hartree-Fock non restreinte on utilise un déterminant de Slater non restreint. Les spin-orbitales varient d'une itération à une autre jusqu'à convergence. Elles doivent avoir une forme mathématique, et dépendre d'un certain nombre de paramètres. Les solutions numériques des équations de Hartree-Fock existent pour les systèmes atomiques, dans ce cas les spin-orbitales ne dépendent pas linéairement des paramètres de variation. Ce type de solution n'est pas envisageable pour les systèmes moléculaires(21).

8. Théorie des orbitales moléculaires

Dans les cas de ces systèmes on recherche des spin-orbitales dont la partie spatiale dépend linéairement d'un certain nombre de paramètres. On utilise des combinaisons linéaires de fonctions centrées sur les atomes(22).

$$\phi_a = \sum_i C_{ai} \chi_i \quad (21)$$

Dans cette dernière relation ϕ_a est l'orbitale développée sur les fonctions atomiques χ_i . Les C_{ai} sont les coefficients complexes qu'on détermine d'une manière itérative lors de la résolution des équations de Roothan dans le cas de la méthode RHF et les équations de Pople-Nesbet dans le cas de la méthode UHF. L'ensemble $\{\chi_i\}$ est la base d'orbitales atomiques. La qualité de la fonction d'onde totale et les spin-orbitale dépend principalement du choix de cette base. En effet, dans le cadre de l'approximation LCAO, les équations Hartree-Fock peuvent être réécrites sous la forme suivante (pour l'électron 1) :

$$\hat{F}(1) \sum_{\nu} c_{\nu} \chi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu} \chi_{\nu}(1) \quad (22)$$

Multiplier à gauche chaque terme de cette équation par Φ_{μ}^* permet de transformer l'équation précédente sous une forme matricielle.

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu} \quad (23)$$

$$\text{avec} \quad F_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \hat{F}(1) \chi_{\nu}(1) d\vec{r}_1 \quad (24)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) d\vec{r}_1 \quad (25)$$

Les matrices F et S ainsi définies sont respectivement les matrices de Fock et de recouvrement. Ces équations, appelées équations de Roothaan-Hall, peuvent s'exprimer sous la forme simplifiée suivante :

$$FC = SC_{\epsilon} \quad (26)$$

Par orthogonalisation des OM, le problème peut être ramené à la résolution de l'équation $FC=CE$. Or, l'opérateur de Fock dépend des spinorbitales, et donc des solutions de l'équation. Aussi, la résolution du problème passe nécessairement par un processus itératif dit du champ auto-cohérent (SCF, pour self consistent field). A partir d'une géométrie donnée (et en utilisant une base donnée), un jeu d'orbitales moléculaires initial est établi. Ce jeu initial peut être obtenu, par exemple, par calcul semi-empirique de type Hückel étendu. La valeur du potentiel HF est alors déterminée, donnant ainsi accès à l'opérateur de Fock. La résolution des équations aux valeurs propres mène ensuite aux énergies E_i ainsi qu'à un nouveau jeu d'orbitales moléculaires. A partir de ce nouveau jeu d'orbitales, un nouveau cycle peut alors débiter. La procédure itérative prend fin lorsque la variation des énergies devient inférieure à une certaine limite, le critère de convergence de la procédure(23)

9. Théorie Valence Bond

Dans la recherche des fonctions d'onde des molécules deux options se présentent dans le cadre Hartree-Fock. La première étant la théorie des orbitales moléculaires développée sur toutes les orbitales atomiques de la molécule. La deuxième est appelée théorie de la valence Bond. Cette dernière traduit la théorie de Lewis de la liaison chimique. Dans ce concept les liaisons chimiques sont classées en liaison covalente et liaison ionique. Dans la première il y a mise en commun deux électrons de deux atomes alors que dans la deuxième il y a transfert d'électrons d'un atome vers un autre et formation de deux ions portant des charges opposés. Cependant il existe des liaisons covalentes possédant un caractère ionique. La théorie valence bond exprime cet aspect par

une fonction d'onde obtenue par la combinaison linéaire de deux fonctions : l'une représentant la forme covalente tandis que l'autre représente la forme ionique. Les deux fonctions sont des déterminants de Slater de deux orbitales atomiques centrées sur deux atomes différents ou deux orbitales de fragments centré sur deux fragments différents. Les coefficients du développement permettent l'étude des caractères ionique et covalent de la liaison(24).

10. Bases d'orbitales atomiques

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il influence tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs(25). La première étape qui précède le déclenchement de ce processus consiste à calculer toutes les intégrales moléculaires mono et biélectroniques sur une base d'orbitales atomiques (OA). Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases sont les orbitales de type Slater STO qui sont les meilleures OA analytiques définies par:

$$\psi_{nlm} = N_n r^{n-1} \exp(-\zeta_r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (27)$$

Où N_n est le facteur de normalisation et ζ_r est l'exponentielle orbitale (exposant de Slater, déterminant la taille de l'orbitale.), $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques Sphériques. Les fonctions de types Slater (STOs) présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires ab initio. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO. Elle a la forme suivante :

$$\theta(\zeta, n, l, m, \vec{r} - \vec{R}_I, \theta, \varphi) = N_r^{n-1} \exp(-\zeta |\vec{r} - \vec{R}_I|) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (28)$$

Les programmes ab initio de chimie quantique (Gaussian par exemple), utilisent le second type de bases, notées GTO pour (Gaussian Type Orbitals proposées par Boys :

$$g(\alpha, \vec{r}) = c(x)^n (y)^l (z)^m \exp(-\alpha r^2)$$

Dans cette équation, α est un constant déterminant la taille de la fonction. La somme $(n+l+m)$ définit le type de l'orbitale atomique.

$n+l+m=0$ (OA de type s)

$n+l+m=1$ (OA de type p)

$n+l+m=2$ (OA de type d)

Les fonctions gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs ab initio. En pratique les orbitales atomiques OA de Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO) :

$$\theta(\zeta, n, l, m, \vec{r} - \vec{R}_I, \theta, \varphi) = N_r^{n-1} \exp(-\alpha |\vec{r} - \vec{R}_I|^2) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (29)$$

Slater proposa d'utiliser des fonctions (STO : Slater type orbital) de la forme :

$$N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (30)$$

Cependant, ce type de fonction rend difficile le calcul des intégrales biélectroniques lorsque plus de deux atomes sont présents. Aussi pour les systèmes polyatomiques, on utilise plus généralement des fonctions gaussiennes pour lesquelles le calcul des intégrales biélectroniques multicentriques est «simple». Ces fonctions gaussiennes ont un comportement différent des fonctions de Slater : elles décroissent plus vite quand on s'éloigne du noyau, et n'ont pas le bon comportement pour $r = 0$ (par exemple, leur dérivée est nulle). Il faut plusieurs gaussiennes pour représenter une fonction de type Slater ; en général une combinaison linéaire d'au moins trois gaussiennes. On parle alors de base STO-3G, orbitales de Slater « approximées » par 3 gaussiennes. On distingue plusieurs dimensions de bases d'orbitales atomiques(26).

Pour les bases minimales on prend en compte les orbitales atomiques qui sont effectivement occupées à l'état fondamental de l'atome en y ajoutant les orbitales inoccupées de la couche de valence. Chaque orbitale n'est décrite que par une seule fonction (pour le carbone en base

minimale: 2 orbitales « s » et 1 orbitale « p »). La plus simple est la base STO-3G. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Dans cette base, on utilise les 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater. Si cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r \rightarrow \infty$), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$) est assez mauvaise.

Les bases étendues sont construites à partir de la base minimale, où chaque orbitale est décrite par deux (ou plusieurs) fonctions, à laquelle sont ajoutées un certain nombre d'orbitales excitées (au-delà de la couche de valence) des différents atomes; celles-ci sont appelées orbitales de polarisation (ex : pour l'hydrogène: $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$).

Les bases de valence ne comprennent quant à elles que les orbitales de la couche de valence de chaque atome et en général une seule fonction de base par orbitale. Les électrons des couches internes (dits électrons de cœur) ne sont pas décrits explicitement dans ce type de base, mais un potentiel reproduit leur effet. On utilise fréquemment des bases de gaussiennes contractées, une gaussienne contractée étant une combinaison linéaire de gaussiennes primitives. On a alors des bases notées conventionnellement K-L1G où une orbitale atomique des couches internes est représentée par une seule gaussienne résultant de la contraction de K primitives, une orbitale de valence est représentée par la contraction de L gaussiennes primitives plus une orbitale diffuse. On a ainsi des bases 4-31G, 6-31G, De nombreuses autres bases de ce type sont disponibles, elles sont améliorées par divers ajouts de fonctions diffuses.

La base 6-31G est une Split Valence-Double Zeta (SV-DZ) dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3 et 1 primitives respectivement.

L'utilisation des bases de fonctions provenant d'un calcul atomique dans le traitement des molécules reste insatisfaisante, même si les exposants sont reoptimisés. En effet, il faut tenir compte du fait que dans la molécule, les atomes subissent une déformation du nuage électronique, et des distorsions dues à l'environnement. Ce phénomène peut être pris en compte par l'introduction de fonctions supplémentaires dans la base atomique, dit de polarisation. L'ajout de ces fonctions est très utile dans le but d'avoir une bonne description

des grandeurs telles que l'énergie de dissociation, les moments dipolaires et multipolaires,...etc. Ces fonctions nous permettent d'augmenter la flexibilité de la base en tenant compte de la déformation des orbitales de valence lors de la déformation de la molécule. Ces orbitales sont de type p, d pour l'hydrogène ; d, f et g pour les atomes de la 2^{ème} et 3^{ème} période, ..., etc. Les orbitales de polarisation, qui sont des OA de nombre quantique l plus élevé que celui des OA de valence, sont très utiles pour la localisation des états de transitions. Il est donc essentiel de pouvoir bien décrire les déformations du nuage électronique (27).

Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. On note par le signe (+), signifiant la présence d'orbitales diffuses, celle des orbitales de polarisation est notée par un astérisque (*). Par exemple la base 6-31+G* désigne une base SV-DZ 6-31G avec des orbitales diffuses. D'autres bases gaussiennes ont été proposées par Dunning et Huzinaga. Malgré les divers perfectionnements apportés à la base gaussienne, l'utilisation de ces bases présente plusieurs inconvénients. Pour cette raison, la recherche d'une base plus fiable et plus pratique reste toujours un centre d'intérêt de première importance des chimistes théoriciens, et on assiste ces dernières années à un retour, même s'il est un peu timide, vers les orbitales de Slater de qualité supérieure à celle des GTOs. On note également que plusieurs programmes moléculaires utilisant les STOs commencent à faire leur apparition.

Plus l'ensemble de fonctions choisi est grand, plus les orbitales moléculaires se rapprocheront de celles qui seraient obtenues si les équations de HF étaient résolues rigoureusement, ce qui est connu comme étant la limite Hartree-Fock (28).

11. Variantes ab initio et semi-empirique du cadre Hartree-Fock

Lorsqu'aucune autre approximation en plus de celles citées plus haut n'est introduite on parle de méthode ab initio et qui signifie qu'aucune donnée expérimentale n'est introduite dans le

calcul. D'une manière générale, on parle de méthode HF. Il est clair que la fonction d'onde et l'énergie électronique dépendent de la base d'orbitales atomiques utilisées(29). La phase de calcul des intégrales est celle qui demande le plus de ressources informatiques. Elles sont nombreuses avec un nombre qui dépend du nombre de fonctions de base. Le temps CPU de leurs évaluations et l'espaces de leur stockage sont importants. L'évaluation de certains types d'entre elles posaient des difficultés théoriques. Par ailleurs certaines d'autres elles tendent vers zéro. Pour ces raisons, en plus des moyens informatiques disponibles lors des premières mises en application de la méthodologie Hartree-Fock, certains chercheurs ont développés les méthodes dites semi-empiriques. Dans cette approche, certaines intégrales ont été négligées et d'autres remplacée par des paramètres expérimentaux. Le reste des intégrales sont évaluées sur la base de fonction de Slater. La différence entre les différentes méthodes semi-empiriques réside dans l'importance des intégrales négligées et la qualité des paramètres introduit. Si leur développement était dicté par l'insuffisance des moyens informatiques de l'époque, leurs améliorations et utilisations dans les travaux de recherche récents sont justifiés par le fait qu'elles peuvent être appliquées à des systèmes géants(30).

12. La corrélation électronique

Dans le cadre Hartree-Fock les interactions électrostatiques entre un électron et les autres électrons sont remplacées par les interactions entre cet électron et un champ électrostatique moyen créé par tous les autres électrons. Cette approximation ne tiens pas compte des effets du mouvement d'un électron sur le mouvement d'un autre électron. C'est l'interdépendance entre les mouvements de deux électrons et que l'on appelle la corrélation électronique. Etant une méthode variationnelle la méthode Hartree-Fock ne peut jamais atteindre l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système. Pour obtenir la meilleure fonction qui donnerait l'énergie la plus basse, il faut utiliser une base d'orbitales atomiques infinie. On dit qu'on atteint la limite Hartree-Fock. L'énergie due à la corrélation électronique est la différence entre l'énergie exacte et l'énergie à la limite Hartree-Fock. Des méthodes sont proposées pour corriger cette erreur. On les appelle les méthodes post-Hartree-Fock(31).

13. Les méthodes post-Hartree-Fock

Les méthodes post-Hartree-Fock sont deux types. Celles du premier sont des applications du principe variationnel. Les autres sont des méthodes perturbatives. Leur caractéristique commune est qu'elles ont le point de départ : l'approximation Hartree-Fock.

a. La méthode d'interaction de configuration

La méthode d'interactions de configurations est une méthode variationnelle. La fonction d'essai n'est plus un seul déterminant de Slater, mais une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Ces déterminants sont constitués à partir de spin orbitales issues d'un calcul Hartree-Fock. Ils représentent différentes configurations électroniques. D'où le nom interaction de configurations(32).

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{a,r} C_a^r \Psi_a^r + \sum_{a,b,r,s} C_{a,b}^{r,s} \Psi_{a,b}^{r,s} \dots \quad (31)$$

Dans le déterminant Ψ_a^r un électron a été excité de l'orbitale occupée a vers l'orbitale virtuelle r. Ces derniers représentent les états mono-excités. $\Psi_{a,b}^{r,s}$ représentent les états bi-excités. La sommation continue sur toutes les excitations possibles. Dans ce cas on parle de méthode d'interaction de configurations complète ou full-CI. Dans cette méthode on ne recherche que les coefficients C. La méthode full-CI demande beaucoup de ressources informatiques. La méthode DCI limite le développement aux doubles excitations.

b. La méthode Moller-Plesset

L'approche principale est de traiter la corrélation électronique par l'ajout d'un terme perturbatif λV à l'Hamiltonien de référence H_0 (33)

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$ Ou λ est un paramètre réel arbitraire compris entre 0 et 1 si l'énergie et la fonction propres de l'Hamiltonien exact sont respectivement E_i et ψ_i : $\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i$

Alors leurs expression seront en série de puissance y

$$\begin{aligned} E_i &= \lambda^0 E_i^{(0)} + \lambda^1 E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ \psi_i &= \lambda^0 \psi_i^{(0)} + \lambda^1 \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (32)$$

Les termes $E_i^{(k)}$ et $\psi_i^{(k)}$ sont les corrections d'ordre k sur l'énergie et la fonction d'onde.

La fonction d'onde non perturbée ψ_0 pour un système de N électrons s'écrit

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N}} |\phi_1(1), \dots, \phi_N(N)| \quad (33)$$

Ou ϕ_i sont les solutions des équations de Hartree Fock :

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (34)$$

L'Hamiltonien exacte s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (35)$$

Les expressions de corrections obtenues par Moller-Plasset portent sur la fonction d'onde au premier ordre et l'énergie au second ordre :

$$\psi^{(1)} = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} a_{abij} \psi \begin{vmatrix} a & b \\ i & j \end{vmatrix} \quad (36)$$

$$E^{(2)} = -\frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} \Delta_{abij}^{-1} |\langle ab | ij \rangle|^2 \quad (37)$$

Ou $a_{ijab} = -\Delta_{ijab}^{-1} \langle ab | ij \rangle$ et $\psi \begin{vmatrix} a & b \\ i & j \end{vmatrix}$ est le déterminant doublement excité

$$\Delta_{abij} = \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j$$

$$\langle pq | rs \rangle = \iint \phi_p^*(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) [\phi_r(1) \phi_s(2) - \phi_s(1) \phi_r(2)] \quad (38)$$

Les indices (i,j) et (a,b) énumèrent les orbitales occupées et virtuelles respectivement ,dans le cas le plus simple MP2 ,le déterminant Hartree Fock est construit d'une double substitution

uniquement $\psi \begin{vmatrix} a & b \\ i & j \end{vmatrix}$

c. La méthode des clusters couplés

La méthode cluster couples a été connue grâce à Cizek (1966,1969) et la différence entre cette méthode et les autres méthodes post- Hartree-Fock est d'introduire dans la fonction d'onde de base toutes les corrections jusqu'à l'ordre infini(34).

14.La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Les méthodes Hartree-Fock et post Hartree-Fock dont on a donné un aperçu sont des méthodes ayant pour objectif la recherche de la meilleure fonction de l'espace des états permettant de bien décrire le système moléculaire ou atomique dans un état fondamental. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la partie électronique dépend de $3n$ variables avec n le nombre des électrons du système. D'une manière générale les propriétés chimiques et physiques d'un système dépendent de la densité électronique. Par ailleurs cette dernière ne dépend que des coordonnées des points de l'espace de plus que c'est une propriété mesurable expérimentalement(35). Vu ces avantages et grâce aux deux théorèmes de Hohenberg et Kohn s'est développé la méthode qui permet de rechercher directement la densité électronique sans passer par la fonction d'onde. Elle porte le nom de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Les theoremes d'Hohenberg et Kohn(semi-empirique du cadre Hartree-Fock) :

-le premier théorème H.K

Il s'énonce comme suit(36) :

« Toute propriété physique à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur (V_{ext}) statique peut s'écrire ,dans son état fondamental , comme une fonctionnelle de la densité électronique »

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie de l'état fondamental E_0 d'un système est une fonctionnelle unique de fonction de densité électronique au point de coordonnées r de l'espace :

$$E_0 = E[p_0(r)] = T_e[p_0(r)] + V_{ee}[p_0(r)] + V_{ext}[p_0(r)] \quad (39)$$

Avec :

$$V_{ext} = \langle \psi_0 | \sum_{i=1}^N V(r_i) | \psi_0 \rangle = \int p_0(r) v(r) d(r) \quad (40)$$

$V(r)$ est la fonction d'énergie potentielle d'attraction nucléaire pour un électron localisé au point de coordonnées r de l'espace

V_{ext} est le potentiel d'interaction noyau-électron considéré comme un potentiel extérieur généré par les noyaux. Sa valeur est donc connue. L'expression de l'énergie sera :

$$E_0 = \int p_0(r) v(r) d(r) + T_e[p_0] + V_{ee}[p_0] \quad (41)$$

Seuls les deux derniers termes de cette expression ne sont pas connus directement.

-Le second théorème de H.K(37)

Le second théorème de H.K repose sur le principe variationnel de Ritz et Rayleigh et montre que pour toute fonction de densité électronique d'essai $\rho_{tr}(r)$ qui satisfait les conditions suivantes :

$$\int \rho_{tr}(r) d(r) = N \quad (42)$$

(N : le nombre total d'électrons du système)

$$\text{Et} \quad \rho_{tr}(r) \geq 0 (\forall r) \quad (43)$$

Alors : l'inégalité ci-dessous est vérifiée

$$E[\rho_{tr}] \geq E_0 \quad (44)$$

Avec :

$E[\rho_{tr}]$ La fonctionnelle de la densité électronique d'essai.

Selon ce théorème, une densité électronique d'essai peut donc en théorie fournir une énergie qui approche ou égale l'énergie vraie d'un état fondamental sans jamais être plus basse que celle-ci.

En théorie, il sera donc possible, par itérations successives, d'abaisser l'énergie initiale jusqu'à atteindre l'énergie vraie qui ne doit plus varier (énergie de convergence) (38)

15. Approches de l'analyse de population

Les analyses de population représentent un moyen mathématique d'analyser une fonction d'onde ou une densité électronique au niveau local sous la forme de charges atomiques ou encore d'ordres de liaison. Ces populations électroniques ne sont pas des observables, mais on leur attribue un rôle important dans la réactivité et propriétés physico-chimiques de molécules. Elles interviennent notamment dans les interactions électrostatiques au sein des systèmes moléculaires. Aussi, nombreux sont les descripteurs basés sur les charges partielles destinées à caractériser les interactions intermoléculaires dans les analyses de type QSAR/QSPR. La distribution de charge peut être traitée à différents niveaux de théorie depuis les approches empiriques basées sur le concept d'électronégativité des atomes aux méthodes issues de la chimie quantique, telles que l'approche de Mulliken ou l'analyse de populations naturelles (NPA) que nous avons utilisé dans notre travail(39).

a. Approche de Mulliken

Les charges atomiques peuvent être calculées à partir des orbitales moléculaires issues de calculs de la chimie quantique selon la méthode de Mulliken. Il s'agit d'un des schémas les plus employés. Il repose sur l'hypothèse que le recouvrement entre deux orbitales centrées sur deux noyaux différents est partagé de manière égale entre les deux atomes. La population atomique p_A au sens de Mulliken est alors définie selon la relation suivante(40) :

$$p_A = (\sum P_{kk} + \frac{1}{2} \sum P_{kl} + \frac{1}{2} \sum P_{lk}) \quad (45)$$

La sommation des populations de Mulliken est réalisée sur toutes les orbitales atomiques de l'atome. P_{kk} , P_{kl} , P_{lk} ce sont les éléments de la matrice densité.

Si cette représentation, très simple conceptuellement, ne respecte pas les électronégativités élémentaires, elle montre une certaine efficacité pour des petites bases mais est très dépendante de la base choisie. Elle peut donner notamment des résultats incohérents pour des bases importantes, en particulier lorsqu'elles incluent des fonctions diffuses.

b. Approche NPA

Dans le cadre de l'analyse des populations naturelles (NPA), plutôt que les orbitales moléculaires, ce sont les fonctions propres de la matrice de densité réduite au premier ordre,

ou orbitales naturelles, qui sont employées. Par définition, ces dernières sont localisées et orthogonales. La procédure de localisation permet aux orbitales moléculaires d'être définies de la même manière que celles centrées sur des atomes ou celles entourant une paire d'atomes(41).

A partir de ces orbitales, non seulement les charges atomiques peuvent être déterminées mais l'analyse des poids des fonctions d'onde et des propriétés nodales permet aussi la caractérisation des différentes orbitales (liantes, non-liantes, de cœur....) ainsi que des liaisons chimiques via l'approche NBO (pour Natural Bond Orbital).

c. L'analyse NBO

L'analyse NBO a été proposée par Weinhold et al. dont la procédure se déroule en trois étapes. La première étape consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs mono-centriques atomiques sans diagonaliser la matrice dans son entier (orbitales atomiques naturelles NAO). La seconde étape du processus NBO (Natural Bond Orbitals) consiste en l'obtention d' orbitales naturelle orthogonales. La dernière étape est une recherche d'orbitales naturelles hybrides, processus qui diagonalise des blocs bicentriques d'orbitales naturelles orthogonalisées. Ce concept d'orbitales naturelles utilise la matrice densité pour distribuer les électrons dans des orbitales dans le but de calculer des charges et de caractériser des liaisons. La matrice densité ρ d'un système à plusieurs centres A, B, C..., peut s'écrire(42):

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho^{AA} & \rho^{AB} & \rho^{AC} & \dots \\ \rho^{AB} & \rho^{BB} & \rho^{BC} & \dots \\ \rho^{AC} & \rho^{BC} & \rho^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (46)$$

Les orbitales naturelles atomiques NAO (Natural Atomic Orbitals) pour l'atome A dans le système moléculaire sont celles qui diagonalisent le bloc ρ^{AA} , les NAO pour l'atome B sont celles qui diagonalisent le bloc ρ^{BB} et ainsi de suite. Par définition, les orbitales naturelles

16. Evaluation de la densité de spin

Pour calculer la densité de spin on fait la différence entre la population de spin alpha et la population de spin bêta qu'on obtient suivant l'une ou l'autre des approches de l'évaluation de la population(43).

Chapitre II : Aspects de synthèse et applications de radicaux nitroxydes

I. Synthèse de nitroxydes

En 1845, le chimiste français E.Fremy a synthétisé le premier radical libre (44). Il porte le nom de sel de Fremy. Il s'agit d'un composé inorganique de formule brute $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{NO}$ nommé aussi nitrosodisulfonate. Il a été préparé par la réaction du bisulfate de potassium avec du nitrite de potassium:

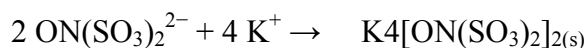
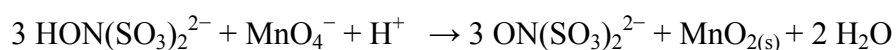
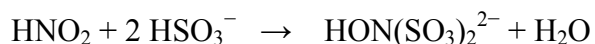


Figure 1

Depuis, une large série de radicaux libres ont apparu dans la littérature scientifique surtout les radicaux libres organiques. Le premier nitroxyde organique, porphyrexide (figure2), a été préparé et nommé par Piloty et Schwerin en 1901 (45)

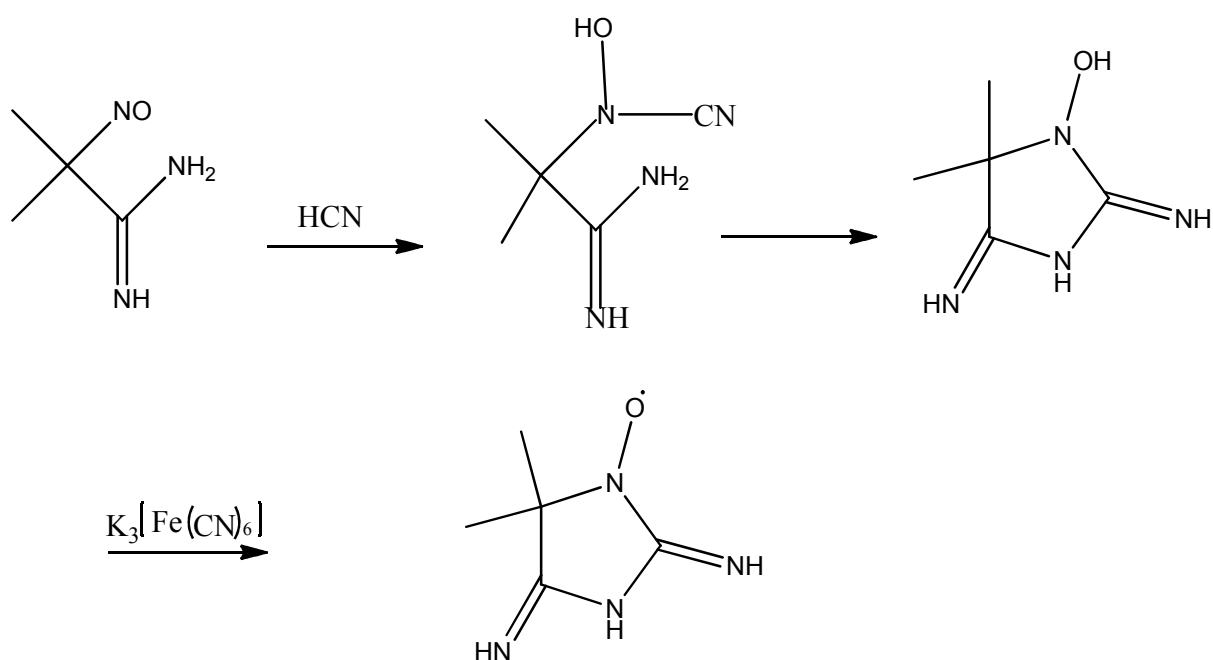


Figure 2 :porphyrexide

La suivante contribution importante au développement de la chimie de nitroxyde est celle de Wieland et al et Meyer et al (46) qui ont préparé le diarylnitroxyde comme représenté dans la figure 3.

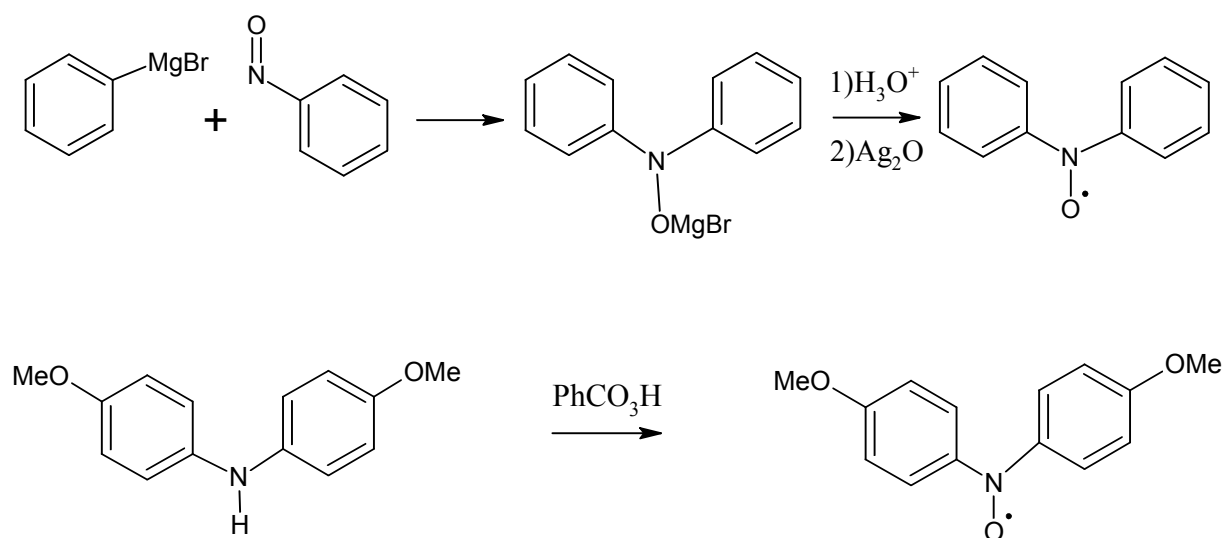


Figure 3 : diarylnitroxyde

La famille des radicaux pipéridiniques constitue, par son importance, une place de choix dans la série des nitroxydes. Ainsi les mono et biradicaux pipéridiniques suivants (figure4) :

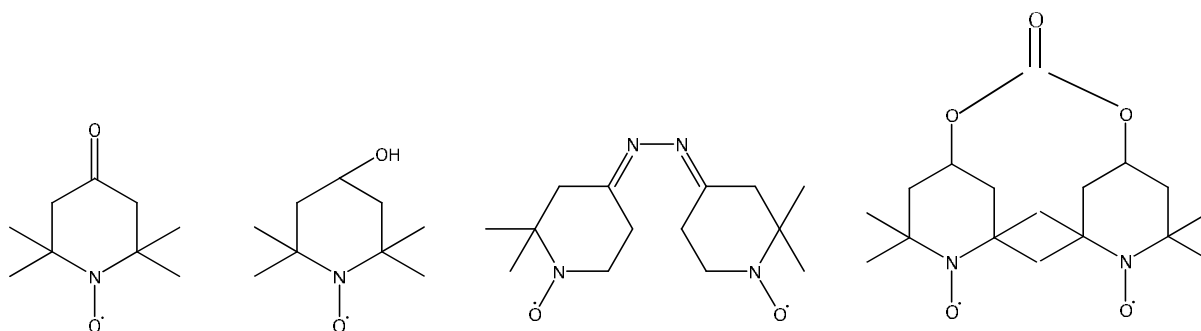


Figure 4 :biradicauxpipéridiniques

La première synthèse de la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridone-1-oxyle (4-oxo-TEMPO), par Lebedev et al en 1959 (figure5) , a marqué le début du développement des dérivés de TEMPO qui sont une large classe de nitroxydes.

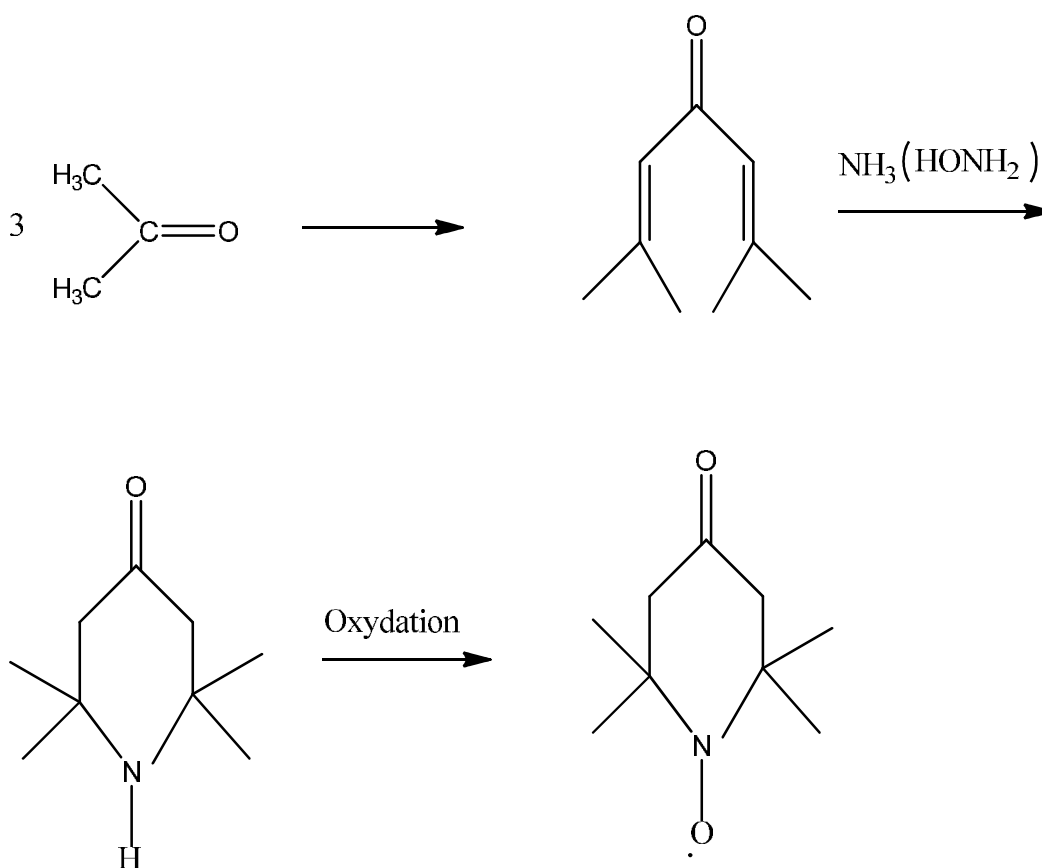


Figure 5 :2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridone-1-oxyle (4-oxo-TEMPO)

Des procédés de synthèse de multiradicaux nitroxydes (principalement dinitroxydes) et nitronyl nitroxydes (figure6) ont été publiés (47).

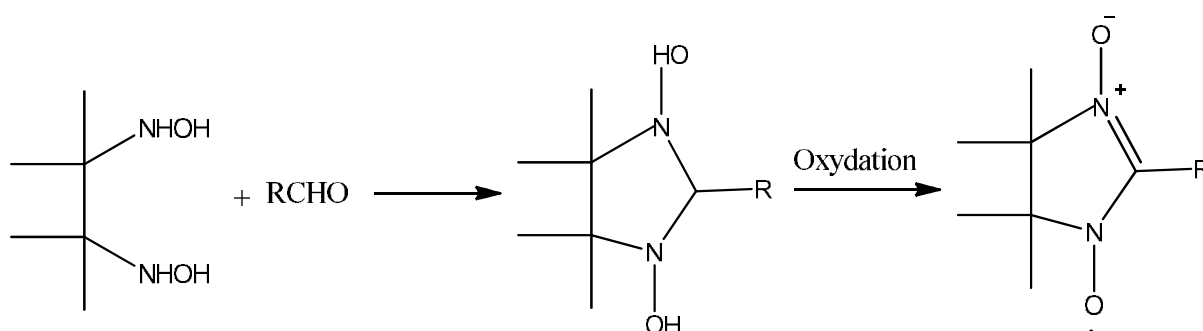


Figure 6: nitronyl nitroxydes

A l'heure actuelle un nombre impressionnant de différents nitroxydes stables ont été cités dans la littérature scientifique, et il y'a plusieurs livres et revues qui ont mentionnés les différentes méthodes pour les synthétiser(48).

La préparation des nitroxydes $R_1N(O^\cdot)R_2$ est réalisée par plusieurs voies de synthèses qui dépendent de la nature des groupes R_1 et R_2 . Un nitroxyde peut être obtenu par la création du groupement nitroxyde ou la modification des groupes R_1 et R_2 . Cette dernière est effectuée par différents types de réactions de chimie organique. Le choix de ces réactions est dicté par la nature des groupements et l'effet de ces réactions sur le groupement nitroxyde. L'obtention du groupement nitroxyde se fait par oxydation d'une amine ou hydroxylamine.

Les peracides, le diméthylidioxirane, l'oxone, et le peroxyde d'hydrogène sont largement utilisés pour oxyder les amines secondaires en nitroxydes (figure7).

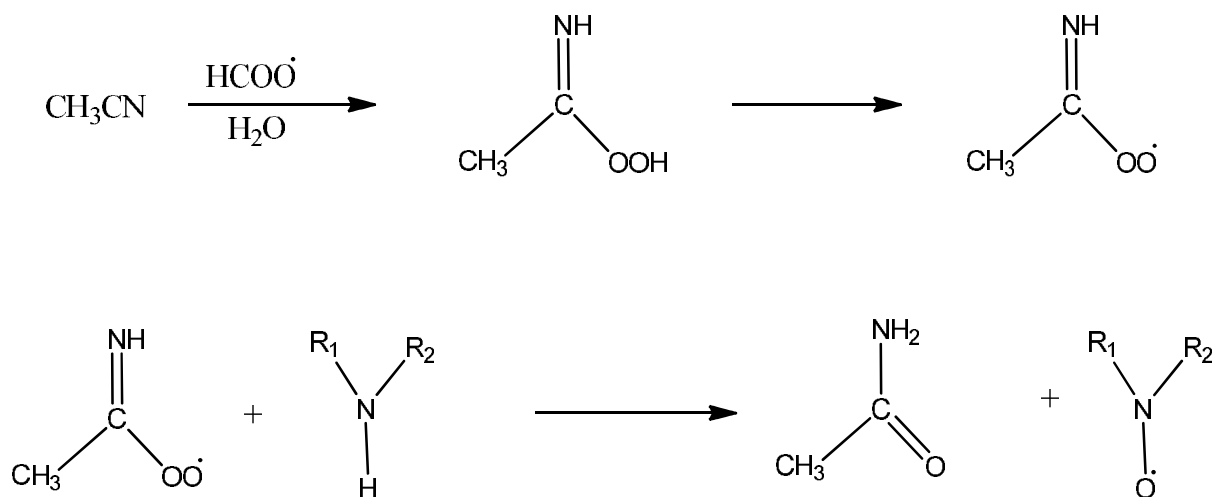


Figure 7 :oxydation des amines secondaires en nitroxydes

Les nitroxydes peuvent être aussi obtenus par l'oxydation d'amines tertiaires en utilisant généralement les agents mCPBA ou H₂O₂/sodium tungstate (Na₂WO₄) (figure8).

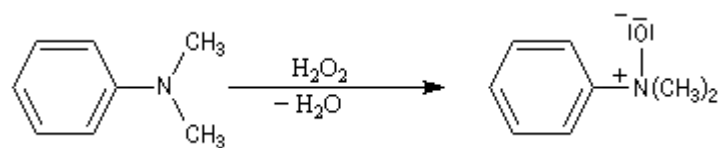
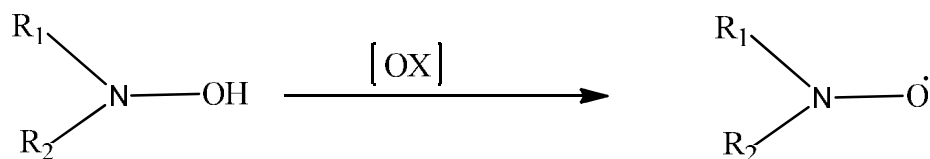


Figure 8 : oxydation des amines tertiaire en nitroxydes

Les hydroxylamines peuvent être facilement oxydées en nitroxydes. Les principales stratégies pour former un groupe aminoxyle par l'oxydation d'un intermédiaire N-hydroxy sont présentées dans (figure9) lorsque différentes réactions doivent être effectuées avant l'étape d'oxydation, l'hydroxylamine peut être protégée soit par O-acétylation ou O-silylation avec du tert-butylchlorodiméthylsilane.



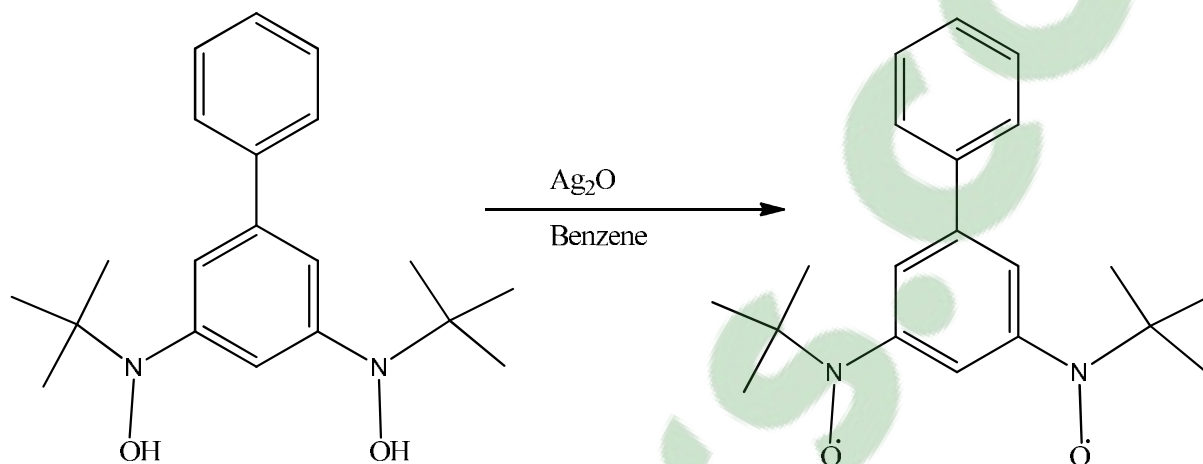
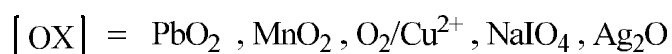


Figure 9:oxydation des hydroxylamines en nitroxydes

II. Applications des nitroxydes

Le caractère radical du porphyréxide n'a été identifié qu'après un demi-siècle après sa synthèse par Holden et al (49) en remarquant son caractère magnétique par la résonance paramagnétique électronique (RPE). C'est au cours de la période 1960-1980, que les propriétés chimiques et physiques fondamentales des nitroxydes stables ont été découvertes, en grande partie, grâce aux études faites par Rozantsev et Rassat. Depuis lors, l'intérêt suscité par les nitroxydes a continué de croître, et maintenant ils trouvent des applications dans de nombreux domaines importants de la recherche chimique et biologique, comme le prouve le nombre important de livres résumant les nombreuses contributions dans ce domaine.

Rozantsev et al (50) qui ont beaucoup contribué à cette évolution, montrent que les nitroxydes peuvent être utilisés dans diverses réactions organiques sans implication directe du groupe aminoxyle. Les nitroxydes sont très utilisés dans la synthèse organique surtout comme agents oxydants ou comme catalyseur à un nombre important de réactions.

La polymérisation radicalaire est parmi les domaines où on utilise les nitroxydes comme des espèces actives dans l'amorçage, la propagation ou la terminaison. Par exemple le nitroxyde : N-tert-butyl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl, appelé communément SG1, a prouvé son efficacité dans le contrôle de la polymérisation radicalaire du styrène et des acrylates

Grâce à leurs stabilités et leurs propriétés magnétiques et en appliquant la technique RPE, l'utilisation des nitroxydes comme sondes biologiques permet d'avoir une meilleure source d'informations sur les protéines, les membranes, l'acide nucléique, etc..... En outre, des données détaillées sur un certain nombre de problèmes spécifiques liés à l'inhomogénéité, les processus d'oxydoréduction, peuvent être facilement obtenues(51).

Chapitre III : Estimation théorique de la densité électronique locale de radicaux nitroxydes

I. Les molécules étudiées

Les molécules étudiées sont le nitroxyde H_2NO et ses dérivées obtenues en substituant les atomes d'hydrogène par des radicaux R1 et R2. Les radicaux utilisés sont : Cl, F, OH, CN, et CH_3 . La figure 1 montre les molécules étudiées et qui sont H_2NO 1, HOHNO 2, FHNO 3, ClHNO 4, CNHNO 5, CH_3HNO 6, F_2NO 7, FCINO 8. Il s'agit de petites molécules modèles pour représenter l'influence des effets mésomère sur la liaison N-O. Certaines d'entre elles,

telle que 1 et 7, sont stables et ont été étudiées expérimentalement. Les autres sont de simples modèles pour les études de mon mémoire.

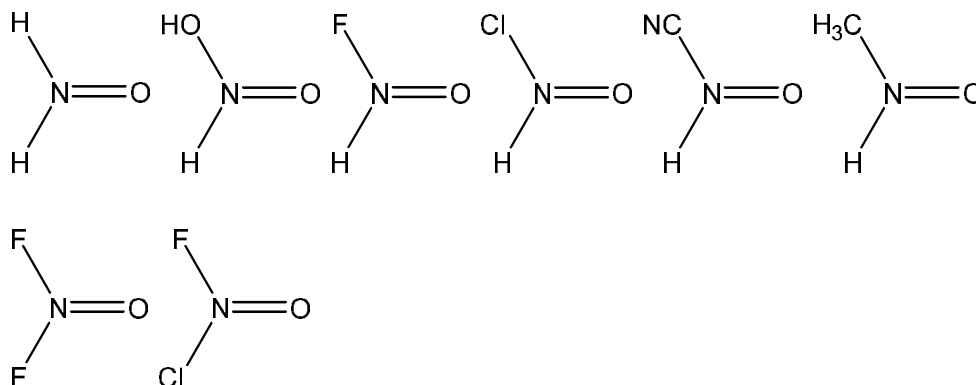


Figure 10 : Structure des molécules étudiées

Il s'agit de radicaux moléculaires. A l'exception de la molécule 6 toutes molécules peuvent adopter une géométrie plane où tous les atomes appartiennent au même plan. De telles structures appartiennent alors au moins au groupe de symétrie Cs. Dans le cas des molécules 1 et 2 le groupe de symétrie est C_{2v} . La molécule 6 peut prendre une structure ayant un plan de symétrie. Cette dernière appartient au groupe ponctuel de symétrie Cs. L'existence d'un plan de symétrie permet une meilleure délocalisation des orbitales π de ces molécules.

Dans une étude qualitative de la structure symétrique de la molécule dihydronitroxydes 1 on peut la séparer en deux fragments. Le premier est le groupement nitroxyde alors que le deuxième est constitué des deux atomes d'hydrogène. La figure13 montre les orbitales des deux fragments en indiquant leurs symétries. La structure plane de cette molécule appartient au groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . L'orbital de fragment σ_{H2} appartient à la représentation irréductible A1 tandis que σ^*_{H2} appartient à B2.

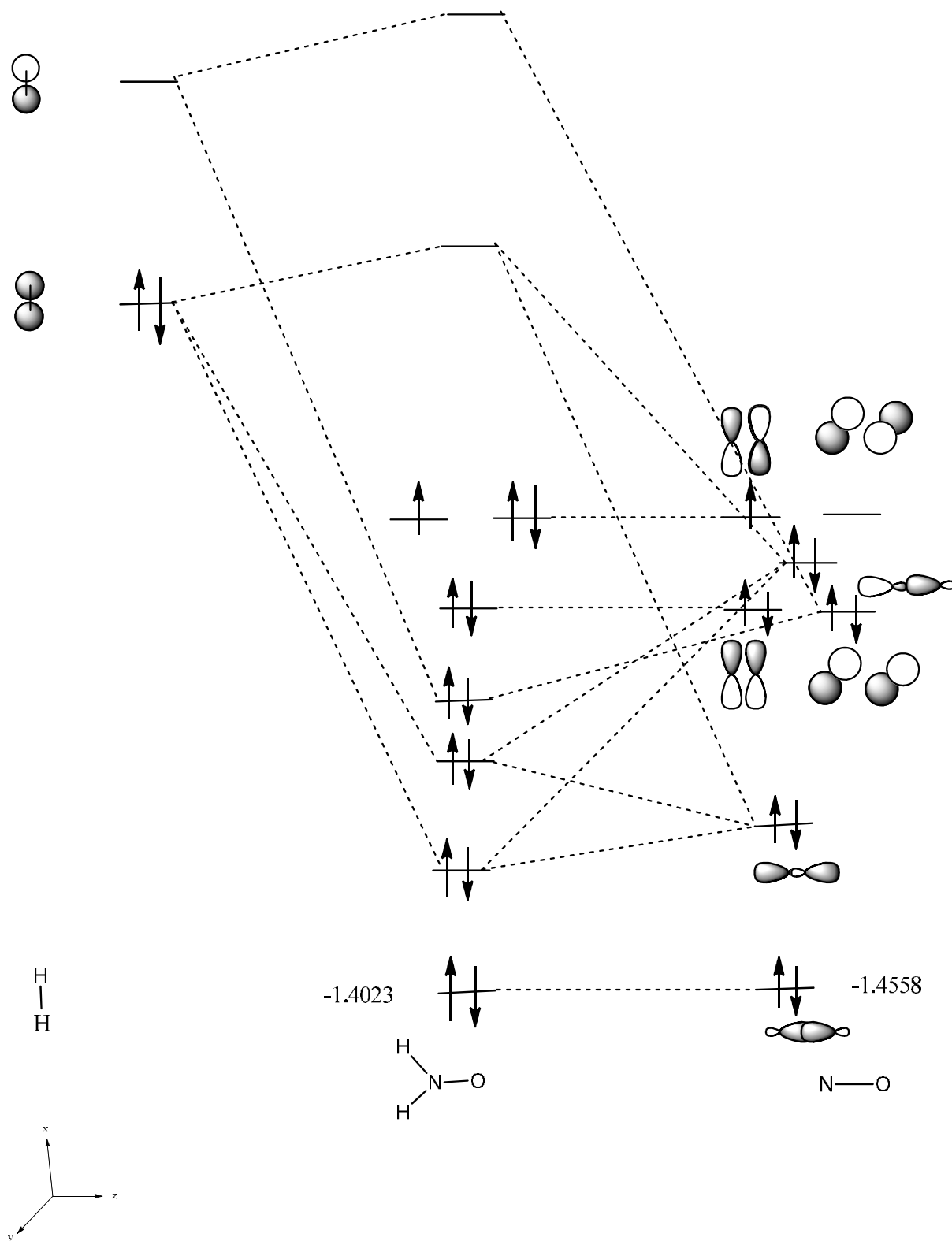


Figure 11 : les orbitales de H_2NO

II. Détails des calculs

Deux types d'optimisation de géométrie ont été réalisés sur les molécules étudiées. Dans le premier cas on a recherché la structure la plus stable ayant la plus large symétrie. Il s'agit de structures ayant au moins un plan de symétrie contenant en plus des atomes d'oxygène et d'azote les atomes des radicaux R1 et R2 reliés directement à ce dernier. Dans le deuxième cas l'optimisation est totale. Aucune contrainte géométrique n'est imposée. Des méthodes de chimie quantique de différents niveaux de précision ont été utilisées. Il s'agit des méthodes UHF, UMP2, UCCSD, et DFT avec la fonctionnelle B3LYP. Les structures électroniques des atomes ont été décrit par les fonctions des bases de Dunning cc-pvDZ et cc-pvTZ. Des calculs de fréquences ont été effectués sur chaque structure optimale, en utilisant la même méthode de son optimisation. Le nombre et modes des fréquences négatives ont été relevées. En plus des énergies, les propriétés électroniques et structurales ont été également relevées. Le software commercial de chimie quantique Gaussian 03 a été utilisé dans tous les calculs [refGaussian].

III. Energie et stabilité des structures optimales

On remarque que la stabilité des radicaux libres augmente en s'éloignant de la forme symétrique c'est à dire en s'éloignant de l'angle 180^0 sauf pour quelques molécules où la position la plus stable coïncide avec la forme géométrique symétrique et cela a été remarqué lors de l'examen des résultats présentés dans les tableaux (1 et 2) où on remarque que le résultat du calcul qui prend en considération la symétrie donne une fréquence négative preuve que la forme géométrique n'est pas stable, cela est dû peut être à une interaction défavorable entre les orbitales des substituants.

Molécule			H2NO		HCNNO		MeHNO		HOHNO	
Méthode			Ener.	Nfn/Est	Ener.	Nfn/Est	Ener.	Nfn/Est	Ener.	Nfn/Est
HF	Sym.	DZ	-130.4051279	1	-222.1237538	0	-169.4420043	0	-205.2220091	0
		TZ	-130.4484398	1	-222.1874093	0	-169.4948451	0	-205.288883	0
	C1	DZ	-130.4062209	-0.001093	-222.1237538	0	-169.4420043	0	-205.222009	0.0000001
		TZ	-130.4490366	-0.0005968	-222.1874093	0	-169.4948451	0	-205.2888829	-0.0000001
MP2	Sym.	DZ	-130.7365474	1	-222.7138285	0	-169.9156559	0	-205.7442174	0
		TZ	-130.8718857	0	-222.9222042	0	-170.0919772	0	-205.9541136	0
	C1	DZ	-130.736593	-0.0000456	-222.7138279	0	-169.9151335	-0.0005224	-205.7442176	-0.0000002
		TZ	-130.8718858	-0.0000001	-222.9222042	0	-170.0919773	-0.0000001	-205.9541135	-0.0000001
DFT	Sym.	DZ	-131.0952055	1	-223.3249394	0	-170.4125121	0	-206.2854102	0
		TZ	-131.1449409	1	-223.3954658	0	-170.4742392	0	-206.3581791	0
	C1	DZ	-131.0954877	-0.0002822	-223.3249437	-0.0000043	-170.4125135	-0.0000014	-206.2854084	-0.0000018
		TZ	-131.1450215	-0.0000806	-223.3954643	0.0000015	-170.4742396	-0.0000004	-206.3581788	-0.0000069
CCSD	Sym.	DZ	-130.7571821	1	-222.7371596	0	-169.9498614	0	-205.7637347	0
		TZ	-130.8880034	1	-222.9366502	0	-170.1167745	1	-205.9651851	0
	C1	DZ	-130.7577843	-0.0006022	-222.7371596	-0.0000001	-169.9498615	-0.0000001	-205.763735	-0.0000003
		TZ	-130.8881943	-0.0001909	-222.9366503		-170.1181481	-0.0013736	-205.9651851	0

Tableau 1 : Energie en Hartree, nombre de fréquences négatives des structures symétriques Nfn, différence d'énergie entre la structure symétrique et la structure non symétrique Est

Molécule			F2NO		HCINO		FCINO		HFNO	
Méthode			Ener.	Nfn/Est	Ener.	Nfn/Est	Ener.	Nfn/Est	Ener.	Nfn/Est
HF	Sym.	DZ	-327.9482557	1	-589.2804076	1	-688.0486784	1	-229.1872155	1
		TZ	-328.059832	1	-589.3401182	1	-688.1441836	1	-229.2640184	1
	C1	DZ	-327.9785981	-0.0303424	-589.2846619	-0.0042543	-688.0661602	-0.0000008	-229.196408	-0.0091926
		TZ	-328.0902117	-0.0303797	-589.3432267	-0.0031085	-688.1593951	-0.0152112	-229.2725101	0.3715083
MP2	Sym.	DZ	-328.6577128	1	-589.7486851	1	-689.0021595	1	-229.9394125	1
		TZ	-328.9800318	1	-589.9489073	1	-688.7063195	1	-229.709749	1
	C1	DZ	-328.691409	-0.0336962	-589.753601	-0.0049159	-689.0232303	-0.0237611	-229.9464405	-0.007028
		TZ	-329.0141826	-0.0341508	-589.9518851	-0.0029778	-688.7300806	-0.0210708	-229.7172297	-0.0074807
DFT	Sym.	DZ	-329.4390024	1	-590.6845723	1	-689.8504127	1	-230.2804805	1
		TZ	-329.5510822	1	-590.7464334	1	-689.9462783	1	-230.3620456	1
	C1	DZ	-329.4743708	-0.0353684	-590.6918654	-0.0072931	-689.8858479	-0.0354352	-230.2895163	-0.0090358
		TZ	-329.5874209	-0.0363387	-590.751844	-0.0054106	-689.9785248	-0.0000012	-230.3709588	-0.0089132
CCSD	Sym.	DZ	-328.669718	1	-589.7751502	1	-688.7278615	1	-229.7255314	1
		TZ	-328.9829717	1	-589.9739842	1	-689.0199611	1	-229.9476786	1
	C1	DZ	-328.704352	-0.034634	-589.7811064	-0.0059562	-688.7822515	-0.05439	-229.7349023	-0.0093709
		TZ	-329.016814	-0.0338423	-589.9777965	-0.0038123	-689.0199611	1-----0	-229.9476786	1-----0

Tableau 2 : Energie en Hartree, nombre de fréquences négatives des structures symétriques Nfn, différence d'énergie entre la structure symétrique et la structure non symétrique Est



IV. Etude structurale

1. Les liaisons

a) Longueur de la liaison N-O

Molécule Méthode			H2NO	HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO	FCINO	F2NO
HF	Sym.	DZ	1.2566	1.2281	1.2066	1.2230	1.2658	1.2538	1.2013	1.1938
		TZ	1.2559	1.2285	1.2045	1.2217	1.2656	1.2520	1.2008	1.1932
	C1	DZ	1.2681	1.2377	1.2232	1.2436	1.2663	1.2603	1.1905	1.1978
		TZ	1.2646	1.2373	1.2190	1.2396	1.2656	1.2563	1.1959	1.1941
MP2	Sym.	DZ	1.2641	1.2229	1.2083	1.2417	1.2743	1.2667	1.2065	1.2086
		TZ	1.2598	1.2239	1.2026	1.2372	1.2670	1.2633	1.2058	1.2055
	C1	DZ	1.2648	1.2009	1.1931	1.2377	1.2744	1.2641	1.1550	1.1599
		TZ	1.2598	1.2070	1.1872	1.2349	1.2670	1.2600	1.1548	1.1546
DFT	Sym.	DZ	1.2740	1.2267	1.2165	1.2456	1.2791	1.2754	1.2123	1.2110
		TZ	1.2728	1.2284	1.2114	1.2425	1.2783	1.2738	1.2099	1.2071
	C1	DZ	1.2773	1.2135	1.2119	1.2458	1.2789	1.2750	1.1386	1.1722
		TZ	1.2748	1.2160	1.2055	1.2423	1.2783	1.2730	1.1280	1.1644
CCSD	Sym.	DZ	1.2747	1.2362	1.2203	1.2456	1.2784	1.2751	1.2160	1.2114
		TZ	1.2708	1.2371	1.2151	1.2434	1.2742	1.2715	1.2130	1.2072
	C1	DZ	1.2803	1.2286	1.2204	1.2484	1.2783	1.2772	1.1458	1.1837
		TZ	1.2745	1.2333	1.2151	1.2434	1.2742	1.2715	1.2132	1.1805

Tableau 3 : longueur de la liaison N-O

Dans ce tableau3 on a regroupé la longueur de la liaison N-O des radicaux étudiés à partir de différentes méthodes et différentes bases. On peut faire quelques remarques ; à savoir que la liaison N-O augmente à chaque fois que le substituant X est plus électronégatif. On note aussi que cette liaison est plus courte dans les géométries planes. Par ailleurs la longueur de cette liaison diminue quand la base est plus étendue. Concernant les méthodes, on remarque que la méthode couplé cluster qui donne une liaison plus longue alors que la méthode HF donne une liaison plus courte.

b) Longueur de la liaison N-H

Molécule Méthode			H2NO	HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO
HF	Sym.	DZ	1.0012	1.0046	1.0012	1.0021	1.0025	1.0034
		TZ	0.9933	0.9962	0.9943	0.9950	0.9949	0.9960
	C1	DZ	1.0047	1.0094	1.0102	1.0071	1.0024	1.0059
		TZ	0.9960	1.0011	1.0035	0.9997	0.9949	0.9979
MP2	Sym.	DZ	1.0214	1.0264	1.0226	1.0174	1.0226	1.0251
		TZ	1.0107	1.0152	1.0121	1.0057	1.0132	1.0146
	C1	DZ	1.0224	1.0371	1.0365	1.0323	1.0225	1.0268
		TZ	1.0107	1.0243	1.0257	1.0209	1.0132	1.0152
DFT	Sym.	DZ	1.0239	1.0245	1.0215	1.0215	1.0267	1.0256
		TZ	1.0140	1.0144	1.0123	1.0123	1.0173	1.0162
	C1	DZ	1.0267	1.0386	1.0376	1.0335	1.0265	1.0282
		TZ	1.0151	1.0269	1.0281	1.0232	1.0173	1.0177
CCSD	Sym.	DZ	1.0205	1.0227	1.0191	1.0194	1.0224	1.0228
		TZ	1.0080	1.0098	1.0075	1.0074	1.0107	1.0104
	C1	DZ	1.0240	1.0339	1.0337	1.0305	1.0223	1.0262
		TZ	1.0098	1.0187	1.0207	1.0172	1.0107	1.0126

Tableau 4 : longueur de la liaison N-H

Alors que la liaison N-O est affectée par plusieurs facteurs cités ci-dessus, on ne remarque qu'un léger changement sur la liaison N-H, notamment quand on change la base utilisée. Le changement des substituant n'affecte que très légèrement la longueur de la liaison N—H.

c) Longueur de la liaison N-X

Molécule Méthode			HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO	FCINO N---F	FCINO N---Cl	F2NO N---F
HF	Sym	DZ	1.7115	1.3443	1.3592	1.3457	1.4425	1.3361	1.6844	1.3109
		TZ	1.6907	1.3391	1.3565	1.3417	1.4418	1.3308	1.6668	1.3059
	C1	DZ	1.7460	1.3686	1.3722	1.3460	1.4451	1.3579	1.7982	1.3428
		TZ	1.7190	1.3602	1.3694	1.3417	1.4432	1.3507	1.7351	1.3350
MP2	Sym	DZ	1.7802	1.4183	1.3869	1.3669	1.4533	1.4046	1.7231	1.3647
		TZ	1.7425	1.4094	1.3799	1.3577	1.4479	1.3947	1.6878	1.3529
	C1	DZ	1.8752	1.4704	1.4081	1.3669	1.4542	1.4616	1.8338	1.4223
		TZ	1.8148	1.4582	1.4009	1.3577	1.4469	1.4558	1.8016	1.4120
DFT	Sym	DZ	1.8193	1.4286	1.4058	1.3531	1.4529	1.4077	1.7379	1.3726
		TZ	1.7841	1.4273	1.4052	1.3460	1.4513	1.4088	1.7085	1.3682
	C1	DZ	1.9243	1.4765	1.4281	1.3532	1.4551	1.4871	2.6360	1.4569
		TZ	1.8762	1.4770	1.4276	1.3461	1.4513	1.4987	2.7172	1.4534
CCSD	Sym	DZ	1.7768	1.4062	1.3977	1.3671	1.4552	1.3934	1.7250	1.3622
		TZ	1.7340	1.3901	1.4061	1.3549	1.4492	1.3790	1.6888	1.3463
	C1	DZ	1.8558	1.4455	1.4178	1.3672	1.4582	1.4795	3.2623	1.4264
		TZ	1.7871	1.4236	1.4061	1.3549	1.4491			1.4001

Tableau 5 : longueur de la liaison N-X

Comme signalé la lettre X désigne les substituants qui remplace l'atome d'hydrogène et qui sont : chlore, fluor, hydroxyde, méthyle, cyanure. Dans le tableau 5 on peut voir une nette augmentation de la longueur de la liaison N-X lorsqu'on passe d'un calcul avec la contrainte de la symétrie à un calcul sans la contrainte de la symétrie. La longueur de cette liaison est dépendante de la géométrie et donc des interactions de l'atome central du groupement X avec les atomes d'oxygène et d'hydrogène ou le deuxième groupement X. La longueur de la liaison N—X dépend aussi fortement de la taille de la base ainsi que le type de méthode. On note qu'elle est sensible à l'introduction de l'énergie de corrélation.

2. Les angles de liaisons

a) L'angle ONX

Molécule Méthode			HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO	FCINO ONF	FCINO ONCl	F2NO
HF	Sym	DZ	121.27	119.23	121.23	121.16	127.49	121.50	120.23	125.49
		TZ	121.49	119.09	121.11	121.15	127.71	121.63	119.70	125.42
	C1	DZ	117.06	113.84	116.35	121.10	117.35	118.58	113.15	114.80
		TZ	117.78	114.11	116.65	121.15	118.39	119.31	113.75	115.12
DFT	Sym	DZ	123.25	120.85	122.25	122.35	129.05	122.21	121.76	126.59
		TZ	123.09	120.33	121.98	122.34	129.54	122.18	120.74	126.53
	C1	DZ	119.41	116.47	118.74	122.34	128.20	120.14	111.92	116.99
		TZ	119.54	116.11	118.76	122.34	129.94	120.64	111.56	117.01
MP2	Sym	DZ	123.24	121.48	122.03	120.67	129.15	122.01	122.25	126.88
		TZ	123.12	120.87	121.56	120.99	129.52	121.96	121.18	126.72
	C1	DZ	121.04	118.58	119.71	120.74	123.05	120.33	117.43	119.94
		TZ	121.05	118.16	119.46	120.99	123.06	120.84	117.04	119.65
CCSD	Sym	DZ	122.61	120.53	121.75	121.53	128.61	121.71	121.43	126.40
		TZ	122.49	119.99	121.35	121.53	128.83	121.67	120.48	126.22
	C1	DZ	118.78	115.92	118.16	121.58	135.51	118.92	110.26	116.81
		TZ	119.18	115.76	118.17	121.58		119.72	120.48	116.88

Tableau 6 : l'angle ONX

L'angle ONX est l'angle inclus entre la liaison O-N et la liaison N-X. On remarque qu'elle diminue si le calcul n'est pas sous contrainte de la symétrie elle est donc plus grande dans les géométries planes. Les valeurs de cet angle sont au voisinage de 120°. Leurs variations sont dues en partie, à la nature du substituant X et donc à ses interactions avec l'atome d'oxygène ainsi que les atomes de l'autre substituant. Il y a aussi des effets dus à la taille de la base ainsi que l'introduction de l'énergie de corrélation.

b) L'angle ONH

Molécule Méthode			H2NO	HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO
HF	Sym	DZ	119.61	123.45	129.04	125.61	119.24	117.71
		TZ	119.39	122.73	128.88	125.39	118.92	117.46
	C1	DZ	116.13	116.58	117.00	115.94	119.23	115.37
		TZ	116.82	117.14	117.58	116.38	118.92	115.80
DFT	Sym	DZ	120.67	126.23	131.16	127.13	119.81	118.62
		TZ	120.21	125.31	131.33	126.85	119.14	118.19
	C1	DZ	118.93	118.68	120.24	119.66	119.84	117.49
		TZ	119.27	118.89	120.59	119.80	119.14	117.50
MP2	Sym	DZ	120.67	126.04	131.36	127.21	120.50	118.90
		TZ	120.25	125.13	131.61	127.03	119.99	118.44
	C1	DZ	120.05	121.84	118.58	121.78	120.40	118.32
		TZ	120.25	121.28	123.54	121.84	119.99	118.46
CCSD	sym	DZ	120.38	125.13	130.40	126.78	120.07	118.58
		TZ	119.94	124.04	130.22	126.40	119.46	118.02
	C1	DZ	117.88	118.11	119.48	119.13	120.10	116.73
		TZ	118.48	118.44	119.75	119.37	119.46	116.97

Tableau 7 : l'angle ONH

L'angle ONH est l'angle inclus entre la liaison O-N et la liaison N-H. On constate que de la même manière que l'angle ONX, l'angle ONH est plus grand dans les géométries planes. On note de faibles effets de la taille de la base ainsi que le niveau du calcul quantique.

c) L'angle HNX

molecule Méthode			H2NO	HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO
HF	Sym.	DZ	120.78	115.28	111.73	113.16	119.60	120.79
		TZ	121.21	115.78	112.03	113.50	119.93	120.91
	C1	DZ	116.20	108.78	105.29	108.20	119.66	117.79
		TZ	117.86	110.19	105.96	108.87	119.93	118.58
DFT	Sym.	DZ	118.66	110.52	107.98	110.61	117.83	119.16
		TZ	119.57	111.59	108.34	111.17	118.51	119.62
	C1	DZ	116.44	102.23	101.27	105.46	117.82	117.50
		TZ	118.44	103.78	101.36	105.93	118.51	118.60
MP2	Sym.	DZ	118.65	110.72	107.16	110.75	118.83	119.10
		TZ	119.50	111.75	107.51	111.40	119.02	119.60
	C1	DZ	117.85	103.84	101.51	106.70	118.85	118.17
		TZ	119.49	105.79	101.72	107.34	119.01	119.35
CCSD	Sym.	DZ	119.23	112.26	109.07	111.46	118.40	119.71
		TZ	120.12	113.46	109.79	112.24	118.96	120.31
	C1	DZ	116.07	104.87	102.68	106.11	118.37	117.25
		TZ	118.42	107.23	103.50	107.06	118.96	118.58

Tableau 8 : l'angle HNX

L'angle HNX est l'angle compris entre la liaison H-N et la liaison N-X. Le tableau 8 présente les valeurs de cet angle. On peut voir clairement qu'il est plus faible dans les résultats de calculs sans contrainte de la symétrie. Cet angle diminue quand le substituant X est moins électronégatif et quand les méthodes utilisées prennent en compte la corrélation électronique.

3. L'angle dièdre ONHX

molécule méthode			H2NO	HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO	FCINO	F2NO ONFF
HF	Sym.	DZ	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
		TZ	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
	C1	DZ	142.02	135.02	127.57	132.80	178.93	148.04	127.68	126.19
		TZ	147.41	138.30	-128.96	-134.31	180.00	151.95	130.29	126.89
MP2	Sym.	DZ	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
		TZ	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
	C1	DZ	163.70	141.09	135.70	-142.60	180.00	159.93	-139.00	134.71
		TZ	179.95	143.04	135.71	-143.18	180.00	159.75	-138.85	134.17
DFT	Sym.	DZ	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
		TZ	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
	C1	DZ	153.17	133.73	129.97	-137.02	179.85	155.34	170.12	129.04
		TZ	160.26	135.66	-129.82	-137.74	180.00	166.85	177.12	129.03
CCSD	Sym.	DZ	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
		TZ	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
	C1	DZ	147.97	134.95	129.93	-136.34	179.70	150.28	177.65	128.78
		TZ	155.60	138.46	130.69	-137.67	180.00	155.58		129.12

Tableau 9 : l'angle dièdre ONHX

L'angle dièdre qui comprend les deux plans ONH et ONX ne change pas dans un calcul où la symétrie plane est imposée, et donc avoir moins de liberté parce que l'angle dièdre est fixé à 180^0 . Par contre dans un calcul sans contrainte de la symétrie on remarque que l'angle dièdre varie selon les substituants. Sa valeur dépend, en particulier, des interactions entre les différents atomes et groupements d'atomes liés à l'atome central d'azote ainsi que les interactions des orbitales de ces derniers avec les orbitales 2p de l'atome d'azote. Il est donc attendu que ces valeurs dépendent des bases utilisées ainsi que la prise en compte de la corrélation électronique. On note qu'il est plus grand quand les substituants sont moins électro-négatifs et aussi quand on passe de la base cc-pvDz à la base cc-pvTz.

V. Les charges atomiques

Le calcul des charges a été fait selon la méthode de Mulliken

1. Charge de l'atome d'oxygène

Molécule Méthode			H2NO	HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO	FCINO	F2NO
HF	Sym.	DZ	-0.28465	-0.22404	-0.25607	-0.23669	-0.17871	-0.28238	-0.23050	-0.25770
		TZ	-0.26392	-0.24837	-0.26786	-0.24227	-0.18313	-0.29446	-0.26832	-0.29046
	C1	DZ	-0.27000	-0.18689	-0.20294	-0.23718	-0.17834	-0.28238	-0.11965	-0.14013
		TZ	-0.25046	-0.20849	-0.20502	-0.24221	-0.18313	-0.29446	-0.17329	-0.16440
MP2	Sym.	DZ	-0.27672	-0.21382	-0.23331	-0.30332	-0.17219	-0.28651	-0.21034	-0.22963
		TZ	-0.26199	-0.24123	-0.24555	-0.32378	-0.18212	-0.30529	-0.24894	-0.26582
	C1	DZ	-0.27457	-0.17419	-0.19150	-0.30325	-0.17227	-0.29622	-0.10785	-0.13337
		TZ	-0.26198	-0.20016	-0.19102	-0.32378	-0.18212	-0.30528	-0.13746	-0.14808
DFT	Sym.	DZ	-0.29521	-0.18454	-0.19862	-0.27468	-0.22231	-0.29909	-0.16502	-0.17378
		TZ	-0.29920	-0.22575	-0.21757	-0.29952	-0.24368	-0.32492	-0.20874	-0.21339
	C1	DZ	-0.29350	-0.13907	-0.17032	-0.27462	-0.22230	-0.29910	0.02274	-0.06942
		TZ	-0.29785	-0.17251	-0.17334	-0.29954	-0.24368	-0.32502	0.05794	-0.08358
CCSD	Sym.	DZ	-0.29751	-0.21063	-0.21978	-0.28305	-0.21310	-0.29624	-0.18759	-0.19666
		TZ	-0.28757	-0.24346	-0.23386	-0.32958	-0.22628	-0.32016	-0.22625	-0.22992
	C1	DZ	-0.29224	-0.16998	-0.18792	-0.28328	-0.21308	-0.29622	-0.00942	-0.09868
		TZ	-0.28401	-0.20685	-0.23385	-0.30279	-0.22623	-0.31356	-0.22614	-0.12404

Tableau 10 : la charge sur l'atome d'Oxygène

Après l'étude structurale faite auparavant pour pouvoir voir la forme la plus proche de la réalité, on s'est penché sur l'étude propriétés électronique à savoir l'étude des charges des différents atomes et les densités de spin et on commence par la charge de l'atome d'oxygène. On remarque qu'elle est toujours négative ce qui confirme le statu de l'atome le plus électro-négatif. On note que cette charge est plus importante en valeur absolue dans les géométries planes. On peut conclure que dans ces géométries, il y'a un recouvrement entre les orbitales atomiques permettant le transfert de charge. A cause de ce recouvrement on note aussi un effet de la taille de la base sur les valeurs de ces charges. Il est clair que l'ensemble des atomes participent à la délocalisation des électrons puisqu'on observe des effets notables de la nature des substituants sur cette charge. Cependant les deux charges dans H₂NO et MeHNO sont comparable ce confirme l'effet inductif donneur faible du méthyle.

2. Charge de l'atome d'azote

molécule Méthode			H2NO	HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO	FCINO	F2NO
HF	Sym.	DZ	0.03070	-0.02800	0.33464	0.25071	-0.04862	-0.06923	0.20977	0.58731
		TZ	-0.09328	0.04967	0.26214	0.23187	0.03674	-0.00727	0.31567	0.54979
	C1	DZ	0.02425	-0.01714	0.31889	0.17053	-0.04860	-0.07306	0.22833	0.54458
		TZ	-0.09688	0.05816	0.25615	0.14212	0.03674	-0.01021	0.30288	0.49895
MP2	Sym.	DZ	0.00434	-0.02422	0.31792	0.22265	-0.06964	-0.08819	0.20218	0.56859
		TZ	-0.09639	0.05612	0.26704	0.22149	0.03294	-0.01293	0.30954	0.54257
	C1	DZ	0.00432	0.03178	0.32416	0.21662	-0.06959	-0.08837	0.27711	0.57132
		TZ	-0.09641	0.08207	0.28134	0.21909	0.03294	-0.01353	0.33569	0.53221
DFT	Sym.	DZ	0.07647	0.02566	0.24802	0.17506	0.07293	0.01774	0.14210	0.39124
		TZ	-0.01032	0.07635	0.22730	0.18904	0.12062	0.04852	0.23443	0.42252
	C1	DZ	0.07626	0.06942	0.25525	0.18112	0.07327	0.02078	0.27275	0.39111
		TZ	-0.00983	0.10205	0.23584	0.19345	0.12062	0.05314	0.23057	0.39935
CCSD	Sym.	DZ	0.05151	-0.00121	0.26732	0.18959	0.01104	-0.02417	0.15633	0.44988
		TZ	-0.07137	0.04557	0.20151	0.16683	0.03044	0.01624	0.24538	0.43079
	C1	DZ	0.05125	0.03671	0.27292	0.19230	0.01150	-0.02007	0.28233	0.44354
		TZ	-0.07071	0.06862	0.21430	0.17376	0.07418	0.02126		0.40974

Tableau 11 : la charge sur l'atome d'azote

Du tableau 11 on note que la charge de l'atome d'azote varie largement d'un radical à un autre. Elle est faible en valeur absolue avec un changement de signe d'un type de calcul à un autre. C'est le cas des radicaux n'ayant pas d'effet mésomère tels que H₂NO et MeHNO ou un faible effet mésomère tels que HCINO et HCNNO. Cette charge est importante et positive dans le cas de radicaux présentant des groupements à effet mésomère attracteur. Il est donc bien justifié le fait que les effets de la géométrie, de la taille des bases ainsi que la corrélation électronique sur cette charge varient d'un radical à un autre.

3. Charge de l'atome d'hydrogène

Molécule Méthode			H ₂ NO	HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO
HF	Sym.	DZ	0.12698	0.17515	0.16818	0.15635	0.16600	0.11570
		TZ	0.17860	0.19743	0.20600	0.19836	0.21347	0.17448
	C1	DZ	0.12287	0.17545	0.16167	0.14868	0.16592	0.11653
		TZ	0.17367	0.18030	0.17921	0.17655	0.21347	0.16574
MP2	Sym.	DZ	0.13619	0.19372	0.19068	0.17070	0.18032	0.12668
		TZ	0.17919	0.20087	0.21734	0.20125	0.21567	0.17341
	C1	DZ	0.13513	0.20017	0.18917	0.16803	0.18023	0.12762
		TZ	0.17920	0.19310	0.20024	0.18466	0.21567	0.17331
DFT	Sym.	DZ	0.10937	0.17070	0.15562	0.13765	0.14614	0.09418
		TZ	0.15476	0.18247	0.18378	0.17141	0.18435	0.14392
	C1	DZ	0.10860	0.17711	0.15729	0.14046	0.14603	0.09712
		TZ	0.15384	0.17774	0.17319	0.16057	0.18435	0.14304
CCSD	Sym.	DZ	0.12307	0.17433	0.16534	0.15198	0.16105	0.11300
		TZ	0.17945	0.20146	0.20856	0.20012	0.21572	0.17544
	C1	DZ	0.12043	0.17603	0.16177	0.15003	0.16096	0.11446
		TZ	0.17738	0.18830	0.18864	0.18245	0.21038	0.17035

Tableau 12 : la charge sur l'atome d'hydrogène

La charge sur l'atome d'hydrogène est toujours positive avec de faibles variations d'un radical à un autre. La même remarque est valable pour le changement de bases et de méthodes. D'une manière générale la méthode DFT attribue la plus faible valeur. On note aussi que l'hydrogène lié à l'azote dans le radical CH₃HNO a en général la plus faible charge. On peut conclure que dans ce cas il n'y a qu'un très faible transfert de charge à cause du méthyle qui n'a qu'un faible effet inductif donneur.

4. Charge de l'atome de l'atome X= (F,Cl,C de CH₃, C de CN)

Molécule Méthode			HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO sur C	MeHNO sur C	FCINO sur Cl	F2NO sur F
HF	Sym.	DZ	0.07689	-0.24676	-0.25156	0.22449	0.11253	0.21188	-0.16481
		TZ	0.00127	-0.20029	-0.31531	0.04192	-0.14451	0.11768	-0.12966
	C1	DZ	0.02858	-0.27762	-0.26801	0.22407	0.10755	0.10236	-0.20232
		TZ	-0.02996	-0.23033	-0.31573	0.04192	-0.13698	0.05432	-0.16723
MP2	Sym.	DZ	0.04433	-0.27529	-0.26617	0.23303	0.09870	0.21723	-0.16948
		TZ	-0.01576	-0.23883	-0.32396	0.05351	-0.14078	0.12983	-0.13837
	C1	DZ	-0.05775	-0.32183	-0.28166	0.23303	0.24722	0.08943	-0.21895
		TZ	-0.07501	-0.29056	-0.33421	0.05350	-0.13071	0.04381	-0.19194
DFT	Sym.	DZ	-0.01182	-0.20502	-0.19254	0.09394	0.07537	0.16252	-0.10873
		TZ	-0.03307	-0.19350	-0.26465	-0.00003	-0.16117	0.12200	-0.10456
	C1	DZ	-0.10747	-0.24222	-0.20938	0.09355	0.07223	-0.08572	-0.16095
		TZ	-0.10728	-0.23569	-0.27438	-0.00005	-0.15942	-0.06639	-0.15776
CCSD	Sym.	DZ	0.03752	-0.21288	-0.21160	0.14091	0.05672	0.18667	-0.12671
		TZ	-0.00357	-0.17621	-0.27611	0.05528	-0.21934	0.11993	-0.10056
	C1	DZ	-0.04276	-0.24677	-0.22817	0.14074	0.05146	-0.00570	-0.17238
		TZ	-0.05007	-0.20993	-0.28571	0.00854	-0.21691		-0.14269

Tableau 13 : la charge sur l'atome X

Dans ce tableau13 on désigne par la lettre X le substituant de H dont on a regroupé la charge et sa valeur et on peut dire que le substituant X prend une charge négative quand il s'agit d'un substituant très électronégatif et sa valeur diminue en allant d'un calcul avec une base cc-pvDz à un calcul avec une base cc-pvTz

VI. La densité de spin

Les molécules étudiées sont des radicaux neutres avec un nombre impair d'électrons. Comme elle a été définie la densité de spin est la différence entre la densité des électrons de spin α et celle des électrons de spin β . On s'attend donc à ce que la densité totale de spin soit au voisinage de 1

1. Densité de spin de l'atome d'oxygène

Molécule Méthode			H2NO	HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO	FCINO	F2NO
HF	Sym.	DZ	0.74592	0.69642	0.62180	0.53252	0.81762	0.69572	0.58512	0.50280
		TZ	0.73402	0.67775	0.60287	0.51307	0.80793	0.67650	0.56128	0.48040
	C1	DZ	0.78946	0.76700	0.75072	0.75494	0.81807	0.73543	0.66662	0.70236
		TZ	0.76735	0.74276	0.72559	0.73371	0.80794	0.70910	0.66289	0.67866
MP2	Sym.	DZ	0.74685	0.68391	0.62100	0.53843	0.81850	0.70145	0.58756	0.51843
		TZ	0.73290	0.66642	0.60136	0.51621	0.80308	0.68068	0.56530	0.49307
	C1	DZ	0.75384	0.68479	0.66903	0.60662	0.81856	0.71286	0.51864	0.54193
		TZ	0.73291	0.68363	0.65059	0.58136	0.80307	0.68561	0.52812	0.53022
DFT	Sym.	DZ	0.62365	0.53751	0.50945	0.47075	0.63819	0.58349	0.47433	0.44793
		TZ	0.60745	0.52512	0.49672	0.45816	0.62264	0.56470	0.46092	0.43753
	C1	DZ	0.63218	0.50668	0.52308	0.49301	0.63810	0.58535	0.518643	0.35431
		TZ	0.61231	0.50562	0.51048	0.47991	0.62264	0.56484	-0.00562	0.34406
CCS D	Sym.	DZ	0.64665	0.57159	0.52919	0.48239	0.68327	0.60675	0.49333	0.45420
		TZ	0.62772	0.55729	0.51508	0.46552	0.66414	0.58343	0.47824	0.44106
	C1	DZ	0.66556	0.56558	0.56859	0.52778	0.68310	0.62011	0.00440	0.42975
		TZ	0.63846	0.56684	0.55412	0.50485	0.66368	0.59088	0.47822	0.43481

Tableau 14 : densité de spin sur O

Du tableau 14 on note que tous les niveaux de calcul attribuent une densité de spin supérieure à 50% de la densité de spin totale. Sa valeur augmente ou diminue en fonction du niveau de calcul et de la nature des radicaux liés à l'azote. Elle diminue quand la taille de la base augmente. L'interprétation de ce résultat peut être basée de la qualité de description des électrons de spin α et ceux de spin β dans les deux bases. On note que les plus hautes valeurs de densité de spin sur l'atome d'oxygène sont obtenues pour le radical HCNNO et les plus faibles dans le cas du radical F₂NO. D'où les effets de la nature des substituants.

2. Densité de spin de l'atome d'azote

molécule Méthode			H2NO	HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO	FCINO	F2NO
HF	Sym.	DZ	0.30939	0.38512	0.44430	0.52463	0.18356	0.35817	0.49685	0.56383
		TZ	0.30563	0.38573	0.45079	0.53163	0.18639	0.37275	0.50937	0.58401
	C1	DZ	0.23229	0.20721	0.21124	0.22814	0.18321	0.28376	0.03492	0.15882
		TZ	0.24784	0.23608	0.23288	0.24352	0.18639	0.30291	0.15283	0.19634
DFT	Sym.	DZ	0.41015	0.48241	0.49262	0.49377	0.28138	0.42445	0.50153	0.51903
		TZ	0.41295	0.47299	0.49632	0.49767	0.29013	0.43696	0.50134	0.53178
	C1	DZ	0.38736	0.37503	0.38552	0.41279	0.28150	0.39955	0.05768	0.35220
		TZ	0.40130	0.38528	0.39735	0.42385	0.29014	0.41149	0.04192	0.37784
MP2	Sym.	DZ	0.31227	0.43585	0.47313	0.53196	0.18859	0.35530	0.52978	0.59083
		TZ	0.31182	0.42386	0.47766	0.54174	0.19612	0.37211	0.53134	0.60741
	C1	DZ	0.29771	0.26650	0.29575	0.39719	0.18843	0.32309	0.04299	0.17785
		TZ	0.31182	0.30098	0.31053	0.41288	0.19613	0.34605	0.11922	0.21977
CCSD	Sym.	DZ	0.39432	0.46728	0.49580	0.51594	0.27889	0.42060	0.52029	0.55001
		TZ	0.39688	0.45644	0.49518	0.51757	0.28851	0.43407	0.51520	0.55670
	C1	DZ	0.35444	0.35058	0.36305	0.40900	0.27886	0.37919	-0.00071	0.33541
		TZ	0.37500	0.36573	0.37625	0.42391	0.28865	0.39763		0.37242

Tableau 15 : densité de spin sur N

D'une manière générale la densité du spin sur l'atome d'azote est inférieure à 50% de la densité de spin totale. Les valeurs les plus basses de cette densité sont obtenues pour le radical HCNNO alors que les plus hautes sont celles du radical F₂NO. On note aussi qu'elle augmente avec la taille de la base et l'introduction de la corrélation électronique. Par ailleurs on note que la somme des densités de spin sur l'oxygène et sur l'azote est au voisinage de 1. On conclut alors que l'électron célibataire se trouve entre les atomes d'azote et d'oxygène et que l'orbitale qui le décrit est une orbitale localisée entre ces deux atomes.

La densité de spin sur l'atome d'azote est moins importante que sur l'atome d'oxygène mais elle est aussi positive elle augmente aussi quand les substituants sont plus électronégatifs, on remarque aussi que la valeur de la densité de spin diminue qu'on passe d'un calcul avec contrainte de la symétrie à un calcul sans contrainte de la symétrie

3. Densité de spin de l'atome X =(F,Cl,C de CH₃, C de CN) et l'atome d'hydrogène

molécule Méthode			HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO	FCINO sur F	F2NO sur F
HF	Sym.	DZ	-0.05234	-0.02554	-0.01112	-0.21784	-0.05664	-0.02478	-0.03331
		TZ	-0.04157	-0.02296	-0.01035	-0.18978	-0.05407	-0.02318	-0.03220
	C1	DZ	0.01541	0.02739	0.00967	-0.21679	-0.03787	0.03875	0.06946
		TZ	0.00969	0.00922	0.01056	-0.18978	-0.03987	0.03480	0.06247
MP2	Sym.	DZ	-0.09053	-0.05298	-0.02320	-0.30889	-0.05741	-0.04868	-0.05463
		TZ	-0.06593	-0.04588	-0.02060	-0.27171	-0.05442	-0.04485	-0.05024
	C1	DZ	0.03627	0.01365	0.00292	-0.30868	-0.05158	0.10543	0.14023
		TZ	0.00360	0.01018	0.00232	-0.27170	-0.05576	0.09186	0.12465
DFT	Sym.	DZ	-0.00383	0.01852	0.05886	-0.08389	-0.03147	0.01798	0.01652
		TZ	0.01030	0.01727	0.05574	-0.07751	-0.02571	0.01558	0.01535
	C1	DZ	0.07964	0.04973	0.07601	-0.08388	-0.02643	0.05418	0.14696
		TZ	0.07408	0.04545	0.07140	-0.07751	-0.02704	0.04324	0.13888
CCSD	Sym.	DZ	-0.01751	0.00170	0.03102	-0.09451	-0.04082	0.00131	-0.00217
		TZ	-0.00123	0.00467	0.03225	-0.08464	-0.03505	0.00342	0.00105
	C1	DZ	0.05956	0.03418	0.05088	-0.09469	-0.02990	0.00086	0.11735
		TZ	0.04617	0.03014	0.04890	-0.08492	-0.02988		0.09626

Tableau 16 : densité de spin sur X

Molécule Méthode			H2NO	HCINO	HFNO	HOHNO	HCNNO	MeHNO
HF	Sym.	DZ	-0.02766	-0.02919	-0.04055	-0.04389	-0.01973	-0.03113
		TZ	-0.01982	-0.02192	-0.03070	-0.03490	-0.01635	-0.02555
	C1	DZ	-0.01088	0.01038	0.01064	0.00638	-0.01966	-0.01582
		TZ	-0.00760	0.01146	0.03231	0.01312	-0.01635	-0.01077
MP2	Sym.	DZ	-0.02956	-0.02923	-0.04115	-0.04538	-0.02131	-0.03300
		TZ	-0.02236	-0.02435	-0.03314	-0.03758	-0.01880	-0.02834
	C1	DZ	-0.02577	0.01243	0.02157	-0.00440	-0.02128	-0.02605
		TZ	-0.02237	0.01179	0.02871	0.00364	-0.01880	-0.02387
DFT	Sym.	DZ	-0.01690	-0.01608	-0.02059	-0.02040	-0.01321	-0.01760
		TZ	-0.01020	-0.00841	-0.01032	-0.01113	-0.00912	-0.01191
	C1	DZ	-0.00977	0.03866	0.04167	0.02060	-0.01320	-0.01036
		TZ	-0.00681	0.03501	0.04672	0.02522	-0.00912	-0.00591
CCSD	Sym.	DZ	-0.02047	-0.02136	-0.02669	-0.02650	-0.01628	-0.02173
		TZ	-0.01227	-0.01249	-0.01493	-0.01552	-0.01159	-0.01474
	C1	DZ	-0.01000	0.02427	0.03418	0.01505	-0.01627	-0.01098
		TZ	-0.00675	0.02126	0.03950	0.02251	-0.01168	-0.00576

Tableau 17 : densité de spin sur H

Des tableaux 16 et 17 on note les densités de spin sur les atomes autres que l'oxygène et l'azote sont très faibles. Elle varie aussi avec la nature du substituant x, et le niveau du calcul. Ceci confirme le fait que l'électron célibataire soit localisé entre les atomes d'oxygène et d'azote.

Conclusion

Les radicaux libres sont des espèces à couches électroniques incomplètes. la présence d'électron célibataire leurs confèrent des propriétés magnétiques intéressantes et sont alors utilisés dans divers applications.

La théorie de la valence bond et la théorie des orbitales moléculaires sont deux façon différentes de développer la fonction d'onde totale en fonction des orbitales atomiques. la principale différence entre les deux est que la première permet de décrire les électrons par des orbitales localisées, et ainsi permet une description de la structure électronique des molécules proches de la théorie de celle de Lewis.

L'objectif du départ des travaux présentés dans ce mémoire est le développement d'une approche basée sur la théorie valence bond pour étudier la densité de spin. les travaux concernent des radicaux nitroxydes simples tels que : H_2NO , HOHNO , avec lesquels on abouti aux résultats suivants

1- Les géométries moléculaires symétriques facilitent la construction des fonctions d'ondes de la théorie valence bond à partir de celles de la théorie des orbitales moléculaires.

2- Il est donc bien avantageux de travailler sur des structures planes des nitroxydes.

Les résultats obtenus montrent que les structures des nitroxydes étudiés sont proches des structures optimales particulièrement au niveau de la stabilité énergétique. il a été noté aussi des similitudes dans la distribution de charges et de la densité de spin des deux types de géométries.

3- On conclut alors que l'étude par la théorie valence bond de la densité de spin dans la géométrie plane des radicaux $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}=\text{O}$ permet d'obtention des informations essentielles pour la densité de spin des géométries optimales.

La suite du travail n'a pas pu être réalisée à cause de la non disponibilité du logiciel permettant ce genre d'étude.

Bibliographie

- (1) H. Bulou, J.P.Kappler, F.Scheurer. Magnetism: a Synchrotron Radiation Approach, Springer Verlag **2006**.
- (2) A. Herpin , Magnétisme PUF **1968**.
- (3) sous la direction de DuTrémolet de Lacheisserie Magnétisme I (Fondements) et II (matériaux et applications) Grenoble Science **1999**.
- (4) M.LeBellac , Phénomènes critiques et de Jauge, ,Intereds.CNRS **1988**.
- (5) B. Diu, F.Laloe, Mécanique Quantique, Cohen-Tannoudji, ed. Herrmann **1983**.
- (6) B. Carrière, J.P. Kappler.Magnetism and Synchrotron Radiation, EDP Science **1997**..
- (7) Scheurer, G. Krill, J.P. Kappler. Magnetism and Synchrotron Radiation, Springer Verlag **2001**.
- (8) H. Bulou, J.P.Kappler, F.Scheurer.Magnetism: a Synchrotron Radiation Approach, Springer Verlag **2006**.
- (9) J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, Int. J. Theoretical models incorporating electron correlation.Quant. Chem. Symp. 10, 1 **1976**.
- (10)Philippe TUREK, spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (rpe), dess imacsen.
- (11)BLOCH, Phys.Rev. ,70,460,**1946**.
- (12) A. Abragam et B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford University Press, **1970**.
- (13)A. Schweiger et G. Jeschke, Principles of pulse electron paramagnetic resonance. Oxford University Press, **2001**.
- (14)Jean Uebersfeld, Jean Combrisson. Resonance paramagnetique electronique. Historique et principaux resultats. J. Phys. Radium, **1953**.
- (15)E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 361 **1926**.
- (16)E ,Fermi, Attidella Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti; 6,602,**1927**.
- (17)D. Born, J.R. Oppenheimer. Ann. Phys. Rev. 84 ,457 ,**1927**
- (18)J. L. Rivail, Elements de chimie quantique, InterEditions/CNRS Editions, Paris, 1994.
- (19)J. C. Slater, Phys. Rev. 57, 57 **1930**.
- (20)D. R. Hartree, « The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods », Proc. Cambridge Phil. Soc. , 24, 89-110 **1928**.
- (21)V. Fock, « Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems », Zeits. f. Physik, , 61, 126-148 ;**1930**
- (22)A.Charles Coulson, *Valence*, Oxford at the Clarendon Press, **1952**.

- (23) Hall, G.G. Lennard-Jones, Sir John. Proc. Roy. Soc. A202, 155. **1950.**
- (24) Sason Shaik and Philippe C. Hiberty Valence Bond Theory, its History, Fundamentals and Applications.
- (25) J. C. Slater, J. Chem. Phys., , 36, 57; **1930.**
- (26) S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. , A200, 542 ;**1950.**
- (27) S. M. Mekelleche , Thèse de doctorat d'état, Université de Tlemcen, **2000.**
- (28) P. Chaquin (LCT-UPMC) Pratique de la Chimie Théorique.
- (29) Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, Englewood Cliffs, Prentice Hall, **1991.**
- (30) Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Chichester, John Wiley and Sons, **2007.**
- (31) P. Botschwina, S. Schmatz, "The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions", John Wiley and Sons Ltd, Edited by T. Baer, C.Y. Ng and I. Powis **1996.**
- (32) S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. 201, 125;**1950.**
- (33) C. Møller and M. S. Plesset, Physical Review Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems 46, 618;**1934.**
- (34) I. Infante, E. Eliav, M. J. Vilkas, Y. Ishikawa, U. Kaldor and L. Visscher, Fock space coupled cluster study on the electronic structure, J. Chem.Phys. **2007.**
- (35) R. G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, J. Chem. Phys. 68, 381;**1978.**
- (36) Hohenberg, P.; Kohn, W.; Phys. Rev. 136; 864. **1964.**
- (37) Kohn, W.; Sham, L. J.; Phys. Rev. 140; 1133 **1965.**
- (38) N.C. Handy, Lecture Notes in Quantum Chemistry II (Density Functional Theory) **1994.**
- (39) K. B. Wiberg and P. R. Rablen, J. Comput. Chem. 14, 1504 **1993.**
- (40) R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833 **1955.**
- (41) Alan E. Reed¹, Robert B. Weinstock¹ and Frank Weinhold¹ View Affiliations J. Chem. Phys. 83, 735 **1985.**
- (42) Frank Weinhold and Clark R. Landis: Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts Chem. Educ. Res. Pract. Eur. 2, p. 91–104 **2001.**
- (43) C. Raghu et al., Phys. Rev. B 64 **2001.**
- (44) FREMY, Ann. chim. phys., , 15, 459 **1845.**
- (45) O. Piloty and B. G. Schwerin, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft , **1901**
- (46) H. Wieland and M. Offenbacher, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **1914**
- (47) O. L. Lebedev, M.L. Khidekel, G.A. Razuvaev, Dokl , Akad. Nauk. S.S.S.R. **1961.**
- (48) A. R. Forrester, J. M. Hay and R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, Academic Press, New York, **1968.**
- (49) A.N. Holden, W.A. Yager and F.R. Merrity (The journal of chemical Physics), **1951.**
- (50) E. G. Rozantsev, Free Nitroxyl Radicals, Plenum Press, New York, **1970.**
- (51) G. I. Likhtenshtein, J. Yamauchi, S. Nakatsuji, et al. Nitroxides: Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science, **2008.**

Résumé

Les radicaux libres sont des espèces à couches électroniques incomplètes. la présence d'électron célibataire leurs confèrent des propriétés magnétiques intéressantes et sont alors utilisés dans divers applications. La théorie de la valence bond et la théorie des orbitales moléculaires sont deux façon différentes de développer la fonction d'onde totale en fonction des orbitales atomiques. la principale différence entre les deux est que la première permet de décrire les électrons par des orbitales localisées, et ainsi permet une description de la structure électronique des molécules proches de la théorie de celle de Lewis. L'objectif du départ des travaux présentés dans ce mémoire est le développement d'une approche basée sur la théorie valence bond pour étudier la densité de spin. les travaux concernent des radicaux nitroxydes simples tels que : H_2NO , HOHNO , avec lesquels on abouti aux résultats suivants : Les géométries moléculaires symétriques facilitent la construction des fonctions d'ondes de la théorie valence bond à partir de celles de la théorie des orbitales moléculaires. Il est donc bien avantageux de travailler sur des structures planes des nitroxydes. Les résultats obtenus montrent que les structures des nitroxydes étudiés sont proches des structures optimales particulièrement au niveau de la stabilité énergétique. il a été noté aussi des similitudes dans la distribution de charges et de la densité de spin des deux types de géométries. On conclut alors que l'étude par la théorie valence bond de la densité de spin dans la géométrie plane des radicaux $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}=\text{O}$ permet d'obtention des informations essentielles pour la densité de spin des géométries optimales.

Mots clés :

Radicaux Libres; Nitroxydes; Magnétisme; Zeeman; Spectrométrie; Résonance Paramagnétique Electronique; RPE; Schrödinger; Valence Bond; Post Hartree Fock; Densité De Spin.