

Interactions électroniques, magnétiques, relaxation et simulation moléculaire

En chimie quantique, des approximations sont nécessaires pour simplifier les calculs. La plus couramment utilisée est l'approximation de Born-Oppenheimer qui consiste à supposer que les électrons vont instantanément s'adapter aux mouvements des noyaux, ce qui est valide dans notre cas puisque les électrons et les noyaux ont des masses très différentes.

Dans les molécules organiques, les électrons ont des vitesses faibles devant la vitesse de la lumière de sorte que leur dynamique est non relativiste. En revanche, dans le cas des atomes et des ions lourds comme Gd^{3+} , les électrons de coeur, fortement accélérés par l'attraction de Coulomb des noyaux, ont un comportement relativiste. Ce comportement rejaille sur celui des électrons magnétiques $4f$ de Gd^{3+} et donc sur leur interaction avec les spins des protons, laquelle donne la relaxivité. La manière directe de rendre compte des vitesses électroniques relativistes est d'utiliser le formalisme de Dirac où les mouvements de tous les électrons sont explicitement décrits par des équations relativistes. Une procédure allégée est de se limiter à la dynamique des électrons externes incluant ceux de la sous-couche $4f$ de Gd^{3+} . Les mouvements de ces électrons sont suffisamment lents pour être décrits par la théorie quantique non relativiste et les effets qu'ils subissent de la part des électrons relativistes de coeur sont traités de manière approchée dans leur hamiltonien par un terme d'énergie effective, appelé pseudopotentiel.

Dans ce chapitre, je développe brièvement l'introduction des effets relativistes [105] dans les équations fondamentales de la mécanique quantique et nous verrons comment apparaissent dans ces équations les différents termes auxquels nous nous intéresserons par la suite.

2.1 Les hamiltoniens relativistes

Une des équations fondamentales en mécanique quantique est l'équation de Schrödinger qui permet de décrire l'évolution de particules non relativistes.

La mise en évidence de la dualité onde-corpuscule de la lumière, permettant de considérer la lumière comme une particule (le photon) ou comme une onde électro-magnétique, a amené à une

généralisation de cette approche à tout type de particule. Ainsi, le physicien Erwin Schrödinger établit en 1925 une équation permettant de calculer l'évolution spatiale et temporelle de la fonction d'onde $\phi(r, t)$ associée à toute particule. Ainsi pour une particule soumise à une énergie potentielle $V(\vec{r})$, Schrödinger écrit :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta\phi(r, t) + V(r)\phi(r, t) = i\hbar\frac{\partial\phi(r, t)}{\partial t}. \quad (2.1)$$

Dans sa version indépendante du temps, cette équation s'écrit de manière abrégée sous la forme :

$$H\phi = E\phi, \quad (2.2)$$

avec le couple (H, E) dont les termes renvoient respectivement à l'hamiltonien et à l'énergie du système considéré.

2.1.1 Équations de Klein-Gordon

L'équation de Schrödinger étant non invariante Lorentzienne et ne prenant pas en compte les aspects relativistes, une version relativiste de cette équation fut établie par les physiciens Oskar Klein et Walter Gordon en 1926.

Ainsi, l'équation relativiste donnant l'énergie d'une particule isolée devient :

$$E^2 = c^2p^2 + m^2c^4, \quad (2.3)$$

où l'énergie E du système s'exprime comme

$$E = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad (2.4)$$

et la quantité de mouvement p comme

$$p = -i\hbar\nabla. \quad (2.5)$$

En partant de l'expression de l'énergie relativiste (Eq.2.3), on établit l'équation suivante, considérée comme l'équivalent relativiste de l'équation de Schrödinger :

$$-\hbar^2\frac{\partial^2\phi(r, t)}{\partial t^2} = -\hbar^2c^2\Delta\phi(r, t) + m^2c^4\phi(r, t). \quad (2.6)$$

Pour établir cette dernière équation, il suffit de partir de l'expression de l'énergie relativiste et d'introduire les relations d'énergie et de quantité de mouvement :

$$\begin{aligned} E^2 &= c^2p^2 + m^2c^4 \\ \Rightarrow (i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t})^2 &= c^2(-i\hbar\nabla\phi)^2 + m^2c^4\phi \\ \Rightarrow -\hbar^2\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2} &= -\hbar^2c^2\Delta\phi + m^2c^4\phi \end{aligned} \quad (2.7)$$

L'approche de Klein-Gordon présentée ici ne tient pas compte de différents problèmes. Tout d'abord, cette équation possède une dérivée seconde en t , ce qui suppose donc de connaître non seulement la fonction d'onde $\phi(r, t)$, mais aussi sa dérivée première, afin de pouvoir en déterminer son évolution. De plus, la densité qui peut être associée à cette équation peut prendre des valeurs négatives du fait de la relation moment-énergie, ce qui nous empêche donc de la rapprocher de la notion de densité de probabilité. Enfin, la notion de spin est absente de cette définition, ce qui en fait une approche compatible avec des systèmes de spin nul, mais pose problème pour les autres systèmes. Par exemple, une fonction d'onde d'un électron ne pourra pas être représentée par cette équation.

2.1.2 Equation de Dirac

Jusqu'alors, les particules étaient considérées comme ponctuelles, sans structure ou degrés de liberté interne. On pouvait donc les exprimer à l'aide d'une fonction d'onde ne dépendant que de la position et du temps, $\phi(\vec{r}, t)$. Or cette description est insuffisante puisque l'électron possède un moment magnétique propre, indépendant de tout mouvement de rotation dans l'espace. De l'existence de ce moment magnétique découle un moment cinétique dit intrinsèque que l'on appelle spin.

En 1928, Dirac formula donc une équation linéaire qui s'appliquait dans le cadre de la mécanique relativiste de l'électron :

$$H^{\text{Dirac}}\phi = (c\alpha_i p + \beta mc^2)\phi, \quad (2.8)$$

avec les facteurs α_i ($i = 1, 2, 3$) et β définis tels que la relation relativiste moment-énergie soit vérifiée. On parle alors des représentations de Dirac-Pauli où les matrices α_i et β sont de rang 4 :

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

et où les σ_i sont les matrices de spin de Pauli :

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Dans le cas d'une particule soumise à un champ magnétique, cas qui nous intéresse, il suffira donc de bien exprimer l'hamiltonien H^{Dirac} .

Les solutions de l'équation 2.8 sont des vecteurs à 4 composantes, compte-tenu des rangs des matrices α_i et β . On peut écrire ces solutions sous la forme de fonctions d'onde $\phi_{i=1,2,3,4}$ associées respectivement à des énergies $E_{i=1,2,3,4}$, telles que :

$$\phi_i = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Résoudre l'équation de Dirac dans le cas d'une particule isolée revient à définir quatre solutions dégénérées deux à deux à partir de quatre équations à quatre inconnues. Deux de ces solutions seront alors reliées à une valeur de l'énergie E_+ positive et les deux autres solutions à une énergie négative E_- . Il est d'usage de regrouper ces solutions afin de définir l'ensemble des fonctions d'onde solution comme :

$$\phi = \begin{pmatrix} \phi_+ \\ \phi_- \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

ϕ_+ faisant référence aux solutions dites "larges composantes" et ϕ_- aux solutions "petites composantes".

Une fois le système soumis à un potentiel vecteur A , on peut alors réécrire l'équation de Dirac sous la forme :

$$\begin{pmatrix} V & c\sigma\pi \\ c\sigma\pi & V - 2c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_+ \\ \phi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_+ \\ \phi_- \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Avec $\pi = p - A$ le moment généralisé dépendant du champ appliqué et σ les matrices de Pauli définies précédemment, et V le potentiel externe. Comme précédemment, les fonctions d'onde ϕ_+ et ϕ_- sont associées respectivement à une fonction d'onde "large composante" liée aux énergies positives, et à une fonction d'onde "petite composante" liée aux énergies négatives.

2.1.3 Equation de Dirac-Coulomb-Breit

Afin de pouvoir traiter des systèmes à plusieurs particules, il peut être intéressant de chercher à introduire une manière de traiter l'interaction électronique.

La première étape de cette correction consiste à introduire les interactions de Coulomb de type noyau-électron et électron-électron. L'hamiltonien devient alors :

$$H^{\text{DC}} = \sum_i \left(H_i^{\text{Dirac}} - \sum_k \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.14)$$

où r_{ij} décrit la distance entre les électrons i et j , et R_k la position du noyau k . Or, les interactions décrites dans ce cas sont en fait instantanées, ce qui implique une perte de l'invariance par transformation de Lorentz.

Le terme de Coulomb ne correspond qu'à une première approche de l'interaction électronique. Afin d'apporter des corrections d'ordre supérieur, une correction dite de Breit peut être introduite et permettre de construire un hamiltonien électronique relativiste approché :

$$H_{ij}^{\text{Breit}} = -\frac{1}{r_{ij}} \left(\alpha_i \alpha_j - \frac{(\alpha_i r_{ij})(\alpha_j r_{ij})}{2r_{ij}^2} \right). \quad (2.15)$$

L'hamiltonien incorporant ces deux corrections est l'hamiltonien de Dirac-Coulomb-Breit et peut s'écrire :

$$H^{\text{DCB}} = \sum_i H_i^{\text{Dirac}} - \sum_{i,k} \frac{1}{|r_i - R_k|} + \frac{1}{2} \left(\sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} + H_{ij}^{\text{Breit}} \right). \quad (2.16)$$

2.2 Hamiltonien à deux composantes

Numériquement parlant, il est actuellement possible de résoudre de façon approchée l'équation de Dirac et donc de travailler avec des fonctions d'onde à quatre composantes. Mais ces calculs sont très coûteux et, dans le cadre de la chimie quantique, seules les solutions d'énergie positives sont nécessaires.

Il est intéressant de chercher à approximer l'équation de Dirac afin d'obtenir des équations à deux composantes, en gardant uniquement les grandes composantes de la fonction d'onde associées à une énergie positive. Pour cela, il est possible de diagonaliser en bloc l'hamiltonien de Dirac initial en passant par une transformation unitaire permettant de séparer la partie associée aux énergies positives de la partie associée aux énergies négatives et ainsi isoler les composantes d'intérêt pour le système étudié. La deuxième solution pour simplifier l'équation, est d'éliminer les petites composantes de la fonction d'onde pour ne garder dans la résolution que les grandes composantes.

2.2.1 Transformation de Foldy - Wouthuysen

Afin d'établir l'hamiltonien de Breit-Pauli, la transformation unitaire de Foldy-Wouthuysen [106] peut être appliquée.

Foldy et Wouthuysen ont mis au point une transformation permettant de découpler les grandes et petites composantes de la fonction d'onde à l'aide d'une transformation unitaire qui va diagonaliser en bloc les quatre composantes de l'hamiltonien. Ainsi, avec \hat{D} l'hamiltonien de Dirac-Coulomb-Breit, et U la transformation unitaire, l'application de la transformation donne :

$$\hat{H} = U^* \hat{D} U = \begin{pmatrix} \hat{h}_+ & 0 \\ 0 & \hat{h}_- \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

L'idée de la transformation unitaire repose, après la séparation des termes, en un développement en $\frac{v}{c}$ de l'expression en série de Taylor. Ainsi, tant que la série de Taylor n'est pas

tronquée, mais définie de manière complète, l'expression est exacte, et conduit aux mêmes valeurs propres de l'énergie que l'expression non développée.

Différents hamiltoniens peuvent alors être définis selon la troncature effectuée dans le développement limité. D'autres approches utilisent d'autres types de développements limités, c'est le cas de ZORA qui sera abordé dans la dernière section du **Chapitre**.

2.2.2 Hamiltonien de Pauli-Breit

Afin d'obtenir l'hamiltonien de Breit-Pauli (BP), il est nécessaire d'appliquer la transformation de Foldy - Wouthuysen et de s'arrêter à un développement de Taylor en $\frac{v^2}{c^2}$.

Dans le cas d'un système en contact avec un potentiel vecteur A_{ext} , l'hamiltonien de Breit-Pauli incluant les termes mono et bi-électroniques s'écrit dans le cas de l'interaction entre deux électrons :

$$H^{BP} = \sum_{i=1}^N H^{Pauli}(i) + \sum_{i>j}^N O^{BP}(i, j). \quad (2.18)$$

Il peut être décomposé en différents termes :

$$H^{BP} = H^{NR} + H^{MV} + H^{D1} + H^{D2} + H^{SO1} + H^{SO2} + H^{SS} + H^{OO} \quad (2.19)$$

avec l'hamiltonien de base non relativiste H^{NR} :

$$H^{NR} = \frac{1}{2} \sum_i p_i^2 - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|}. \quad (2.20)$$

L'opérateur masse-vitesse H^{MV} permet d'appliquer une correction à l'énergie cinétique des électrons, reliée à la variation de la masse électronique, qui elle est liée à la vitesse c :

$$H^{MV} = -\frac{1}{8c^2} \sum_i p_i^4. \quad (2.21)$$

Les termes H^{D1} et H^{D2} sont les hamiltoniens de Darwin mono-électroniques et bi-électroniques. L'hamiltonien H^{D1} induit une correction à la distance entre les électrons et le noyau, et l'hamiltonien H^{D2} réduit la répulsion entre les électrons.

$$H^{D1} = \frac{\pi}{2c^2} \sum_{i,k} Z_k \delta(|r_i - R_k|) \quad (2.22)$$

$$H^{D2} = -\frac{\pi}{2c^2} \sum_{i \neq j} \delta(r_{ij}) \quad (2.23)$$

Ces quatre premiers termes de l'hamiltonien de Breit-Pauli sont des corrections relativistes dites scalaires. Les deux derniers termes suivants, H^{SO1} et H^{SO2} , sont les termes de couplage Spin-Orbite mono-électronique et bi-électronique. Enfin, les deux derniers termes correspondent

aux interactions de type Spin-Spin H^{SS} et Orbite-Orbite H^{OO} .

L'avantage de cet hamiltonien de Breit-Pauli est qu'il s'écrit sous une forme simple et que chaque terme est associé à un effet physique. Cet hamiltonien va donc nous permettre de nous pencher sur les termes associés à la relaxation, comme cela sera explicité dans le paragraphe suivant.

2.3 Hamiltonien total

Notre hamiltonien total va être réécrit à partir de l'hamiltonien de Breit-Pauli en fonction de l'origine physique des différents termes. A l'hamiltonien de Breit-Pauli développé précédemment, il faut ajouter les termes issus de l'effet du champ magnétique qui est appliqué dans le cas des études liées à la résonance magnétique nucléaire. Ce champ magnétique va alors induire des termes dit de Zeeman qui vont comporter toutes les interactions possibles entre le champ et le spin.

Cet hamiltonien va donc comporter :

- un terme de base non relativiste H^{NR} ,
- des termes scalaires relativistes : corrections masse-vitesse et de Darwin H^{SC} ,
- des termes de couplages Spin-Orbite : mono et bi-électronique H^{SO} ,
- des termes d'interaction entre le spin et le champ : termes de Zeeman nucléaire, Zeeman spin-orbite et Zeeman spin-électron H^{Zeeman} ,
- des termes d'interaction spin-spin : interaction électronique de type spin-spin, interaction de type dipôle-dipôle entre le noyau et le spin électronique, terme de contact de Fermi H^{SS} .

$$H = H^{NR} + H^{SC} + H^{SO} + H^{Zeeman} + H^{SS} \quad (2.24)$$

L'hamiltonien décrivant les interactions de type Spin-Spin va nous permettre de mettre en avant les termes d'intérêt pour notre étude : l'interaction entre deux spins électroniques dans le cas du Zero-Field Splitting et l'interaction entre le spin nucléaire du noyau (proton) et le spin électronique (du gadolinium) pour l'interaction hyperfine. Ces termes seront détaillés par la suite.

2.4 Hamiltonien effectif : vers les hamiltoniens de Spin

En RMN, il est courant de définir un hamiltonien effectif pour décrire les interactions en jeu entre des spins électroniques S^{eff} et des spins nucléaires I^{eff} dits "effectifs". Cette notion de spins effectifs permet de séparer l'hamiltonien initial en une somme d'hamiltoniens mono-électroniques ou regroupés en paquet d'électrons interagissant fortement entre eux.

Notre étude s'intéresse aux effets des interactions entre moments magnétiques de spin ayant un impact sur la relaxation IRM. Nous allons donc définir un hamiltonien effectif H_{eff} permettant de prendre en compte ces interactions.

2.4.1 Principe de l'hamiltonien effectif

Considérons pour un système, un hamiltonien H_0 associé à une fonction d'onde ϕ_0 . Cet hamiltonien est associé à l'état non perturbé du système. En appliquant une perturbation H' liée à l'application d'un champ magnétique, on prend en compte les spins électroniques et nucléaires du système qui induisent une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques du système.

$$H = H_0 + H' \quad (2.25)$$

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux petites levées de dégénérescence induites par l'application de l'hamiltonien perturbatif H' sur les niveaux d'énergie non perturbés. Le but est d'isoler les niveaux énergétiques qui sont d'intérêt pour une étude RMN.

L'idée est alors de partitionner la matrice de l'hamiltonien pour faire ressortir les niveaux d'intérêt que l'on va noter a , pour notre étude :

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix}, \quad (2.26)$$

ce qui est équivalent à :

$$H_{AA}C_a + H_{AB}C_b = EC_a \quad (2.27)$$

$$H_{BA}C_a + H_{BB}C_b = EC_b \quad (2.28)$$

La construction d'un hamiltonien effectif consiste à définir un hamiltonien ne dépendant que du groupe d'états a mais tenant compte de l'impact du groupe b à travers les coefficients de a .

$$H_{eff}(C_a) = E(C_a) \quad (2.29)$$

Ensuite, en développant les termes selon la théorie des perturbations, on fait ressortir les relations importantes pour le groupe d'états a :

$$\langle \phi_a | H_{eff} | \phi'_a \rangle = \delta_{aa'} E_a + \langle \phi_a | H' | \phi'_a \rangle + \sum_{\phi_b} \frac{\langle \phi'_a | H' | \phi_b \rangle \langle \phi_b | H' | \phi_a \rangle}{E_a - E_b} + \dots \quad (2.30)$$

Nous nous arrêterons dans l'expression précédente au développement au second ordre en perturbation.

Il s'agit ensuite d'exprimer les termes obtenus en tant qu'hamiltonien de spin. Pour cela, il faut projeter les termes sur les opérateurs de spin que sont S et I en ne gardant que les termes bilinéaires. Ceci nous permet d'obtenir au premier ordre, dans le cas de notre système, les termes

d'hamiltonien Zeeman : Zeeman nucléaire (interaction du champ \vec{B} avec le moment magnétique nucléaire I) et Zeeman électronique (interaction du champ \vec{B} avec le moment magnétique de spin S). Au deuxième ordre, on obtient les termes hyperfin et le zero-field splitting.

Ainsi, l'utilisation de l'hamiltonien effectif permet de retrouver les hamiltoniens de spin d'intérêt pour l'étude de phénomènes physiques entrant en jeu dans l'IRM.

2.4.2 Application à l'équation de Breit-Pauli : hamiltoniens de spin

Une fois le principe de l'hamiltonien effectif appliqué, les notions de spins électroniques S^{eff} et de spins nucléaires I^{eff} dit "effectifs" sont établies, et l'hamiltonien s'écrit alors

$$H_{eff} = H_{\text{Electronique}}^{\text{Zeeman}} + H_{\text{Nucléaire}}^{\text{Zeeman}} + H_{\text{Hyperfin}} + H_{\text{ZFS}} + H_{\text{Quadrupolaire}} + H_{\text{noyaux-noyaux}} \quad (2.31)$$

On retrouve les termes d'effet Zeeman électronique, d'effet Zeeman nucléaire, l'interaction hyperfine et le ZFS (Zero-Field Splitting). Enfin, les deux derniers termes correspondent aux interactions de type nucléaire quadrupolaire et aux interactions agissant entre deux spins nucléaires, et seront négligés par la suite. Les différents termes obtenus permettent de définir les hamiltoniens de spin des interactions nous intéressant particulièrement dans le cadre de l'IRM.

Ainsi, en prenant en compte les notations :

- \hat{S} l'opérateur de spin électronique,
- \hat{I} l'opérateur de spin nucléaire,
- β le magnéton de Bohr ($\beta = 1.3316 \times 10^{-4}$ MHz T⁻¹),
- β_N le magnéton nucléaire ($\beta_N = 7.2521 \times 10^{-8}$ MHz T⁻¹),
- g_e la valeur de g pour l'électron libre ($g_e = 2.002319$),
- g_N la valeur de g pour le noyau,

on peut exprimer les différentes parties de l'hamiltonien effectif.

Le ZFS (Zero-Field Splitting) représente l'interaction de deux spins électroniques effectifs :

$$H_{\text{ZFS}} = S^{eff} . D . S^{eff}, \quad (2.32)$$

où le tenseur D permet d'exprimer le couplage entre les deux électrons effectifs et contient les contributions de type spin-spin et spin-orbite.

L'interaction entre un spin effectif S_{eff} et le spin nucléaire I_{eff} du noyau M correspond à l'interaction hyperfine et s'écrit :

$$H_{\text{Hyperfin}} = \sum_{A=1}^M S^{eff} A I_A^{eff} \quad (2.33)$$

La somme exprimée en équation 2.33 permet de prendre en compte l'intégralité des noyaux dits "magnétiques" de la molécule. Le tenseur A permet de prendre en compte les orientations-dépendances du champ magnétique produit par les noyaux. Ce terme peut être décomposé en

deux contributions : une dite isotropique, qui est orientation-indépendante, et une autre, dite anisotropique :

$$A = A_{\text{iso}} + A_{\text{aniso}} \quad (2.34)$$

Ces deux termes correspondent aux constantes de couplage hyperfin sur lesquels nous reviendrons dans le **Chapitre 4**.

Enfin, deux termes font référence à l'effet Zeeman. Cet effet peut se décomposer en une partie nucléaire et une partie électronique :

$$H^{\text{Zeeman}} = \underbrace{\beta B g_e S^{\text{eff}}}_{\text{Zeeman électronique}} - \sum_A \underbrace{\beta_N g_N^{(A)} I_A^{\text{eff}} B}_{\text{Zeeman nucléaire}} \quad (2.35)$$

L'effet Zeeman a pour conséquence une levée de dégénérescence des niveaux électroniques.

2.4.3 Hamiltoniens d'intérêt : H_{Hyperfin} et H_{ZFS}

Les deux hamiltoniens qui vont nous intéresser dans cette thèse sont l'hamiltonien hyperfin et l'hamiltonien associé au Zero-Field Splitting.

Hamiltonien associé à l'interaction hyperfine

Ce terme lié à l'interaction hyperfine peut être écrit comme :

$$H_{\text{Hyperfin}} = S^{\text{eff}} \cdot A \cdot I^{\text{eff}}, \quad (2.36)$$

avec A le tenseur hyperfin :

$$A = \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

Ce tenseur peut être diagonalisé pour donner A_{diag} qui est alors décomposable en deux termes distincts, un terme scalaire isotropique et une matrice diagonale faisant ressortir les axes principaux du tenseur, associée à la composante anisotropique :

$$A_{\text{diag}} = A_{\text{iso}} \mathbb{1} + T. \quad (2.38)$$

Le terme A_{iso} , constante de couplage hyperfin isotropique, est un terme de contact. On parle alors de contact de Fermi. Il est lié à la densité de spin au noyau, comme indiqué dans la formule suivante :

$$A_{\text{iso}}(N) = \frac{4\pi}{3S} \beta_e \beta_N g_e g_N \rho^{\alpha-\beta}(R_N) \quad (2.39)$$

La constante isotropique peut être assimilée à un champ magnétique généré par le moment magnétique électronique au centre même du noyau.

La matrice T de l'équation 2.38 correspond à la contribution dipolaire anisotropique qui elle, est non locale, et liée à une intégrale sur tout l'espace de la densité électronique (extension de la densité de spin). Ce tenseur est assimilable à une interaction magnétique de type dipôle-dipôle entre des moments magnétiques nucléaires et électroniques.

$$T_{ij}(N) = \frac{\mu_0}{2S\hbar} \beta_e \beta_N g_e g_N \int \rho^{\alpha-\beta}(r) \frac{(r - R_N)^2 \delta_{ij} - 3(r_i - R_{Ni})(r_j - R_{Nj})}{(r - R_N)^5} dr \quad (2.40)$$

Dans chacune des dernières équations, β_e et β_N correspondent respectivement aux magnétons de Bohr et Nucléaire, g_e et g_N sont les valeurs g des électrons libres et nucléaire, S est le spin total de la molécule, μ_0 est la perméabilité du vide. Ces différentes composantes sont aussi fonctions de la densité de spin notée $\rho^{\alpha-\beta}(r) = \rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r)$.

Hamiltonien associé au Zero-Field Splitting

Le zero-field Splitting (ZFS) correspond à une levée de dégénérescence des niveaux électroniques à champ nul. Son expression correspond à un terme d'ordre 2 issu du couplage spin-orbite. Ce phénomène est décrit alors par l'hamiltonien :

$$H_{ZFS} = \hat{S}^{eff} D \hat{S}^{eff} \quad (2.41)$$

où S^{eff} est l'opérateur de spin sur la fonction d'onde effective du système, et D est la matrice tensorielle :

$$D = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2.42)$$

Cette matrice D est diagonalisable, ce qui permet de faire ressortir les axes principaux du tenseur et de définir trois couples de vecteurs propres - valeurs propres :

$$D^{diag} = \begin{pmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{pmatrix}. \quad (2.43)$$

En se plaçant dans le repère local, on peut exprimer H_{ZFS} selon les axes principaux du tenseur :

$$H_{ZFS} = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) + \frac{1}{3}Tr(D)S(S+1) \quad (2.44)$$

où le facteur D correspond à $D = D_z - \frac{1}{2}(D_x + D_y)$, et le facteur E vaut $E = \frac{1}{2}(D_x - D_y)$. Le terme $Tr(D)$ correspond quant à lui à la trace du tenseur D :

$$Tr(D) = D_x + D_y + D_z. \quad (2.45)$$

Le dernier terme, fonction de la trace du tenseur ne contribue pas à la levée de dégénérescence, il est donc souvent exclu des considérations et nous ferons de même dans l'étude qui suivra.

Ainsi, l'approche par l'hamiltonien effectif, nous permet d'avoir accès aux expressions des contributions spin-spin :

$$H_{\text{Spin-Spin}} = H^{\text{Zeeman}} + H_{\text{Hyperfin}} + H_{\text{ZFS}}. \quad (2.46)$$

Les termes qui vont nous intéresser dans le cadre de l'étude sur la relaxation en IRM vont être les termes hyperfins et ZFS. Ce sont eux que nous étudierons dans la suite.

2.5 La relaxation magnétique

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la relaxivité des protons des molécules d'eau qui est le phénomène d'intérêt pour l'IRM. Pour cela, nous nous sommes penchés sur les fluctuations de grandeurs physiques ayant un impact sur ces temps de relaxation. Cette relaxivité résulte de la dynamique des molécules, et de la relaxation des états de spin électronique du gadolinium [39]. Dans la suite, les termes de relaxation issus de la théorie de Solomon, Bloembergen et Morgan (SBM) sont brièvement détaillés [107, 108].

2.5.1 Décomposition du temps de relaxation

La première étape de la théorie de la relaxation a été introduite par Solomon et Bloembergen. Selon eux, les taux de relaxation longitudinaux et transversaux d'un atome dans un milieu considéré ont pour origine différentes contributions. Les contributions de types diamagnétique et paramagnétique peuvent être mises en évidence :

$$\left(\frac{1}{T_i}\right)^{\text{Tot}} = \left(\frac{1}{T_i}\right)^{\text{dia}} + \left(\frac{1}{T_i}\right)^{\text{para}}, \quad (2.47)$$

avec $i = 1, 2$. Le terme diamagnétique a pour origine la relaxation des noyaux en l'absence d'un composé paramagnétique, tandis que la composante paramagnétique provient de la fluctuation temporelle de l'interaction entre le moment magnétique des électrons non appariés du gadolinium et le moment magnétique du noyau du proton. C'est donc à cette composante paramagnétique que nous allons nous intéresser, puisqu'elle permet de définir la relaxivité dans le cas des complexes de gadolinium que nous allons étudier.

Plusieurs mécanismes d'interaction agissent sur le terme de relaxation paramagnétique, permettant de décomposer le temps de relaxation en trois composantes :

$$\left(\frac{1}{T_i}\right)^{\text{para}} = \left(\frac{1}{T_i}\right)^{\text{IS}} + \left(\frac{1}{T_i}\right)^{\text{OS}} + \left(\frac{1}{T_i}\right)^{\text{SS}} \quad (2.48)$$

Le mécanisme principal de relaxation, dit mécanisme de sphère interne (Inner Sphere (IS)), est dû à la coordination directe de molécules d'eau au centre métallique paramagnétique. Un

deuxième mécanisme est dit de sphère externe (Outer Sphere (OS)), il implique les molécules d'eau se trouvant à proximité du centre métallique, car celles-ci subissent également l'impact de l'ion paramagnétique, mais par des phénomènes de diffusion translationnelle. Enfin, le mécanisme de relaxation de seconde sphère (Second Sphere (SS)) est aussi impliqué dans la relaxation, car les molécules d'eau, liées par liaisons hydrogènes au ligand, subissent aussi l'effet de l'ion.

Dans la suite, nous nous intéresserons aux composantes longitudinales ($i = 1$) du temps de relaxation puisqu'il s'agit du terme prépondérant et d'intérêt pour l'IRM.

2.5.2 Mécanisme de sphère interne

La contribution paramagnétique de sphère interne est liée à la rotation du complexe, à l'échange des molécules d'eau situées en première sphère de coordination avec le solvant, à la relaxation électronique et aux fluctuations du terme hyperfin. Dans le cadre de notre étude, nous ne parlerons que des éléments influant le mécanisme de sphère interne qui est le mécanisme principal de relaxation, et que je décris dans le paragraphe suivant.

Le mécanisme de relaxation IS est décrit par les équations de Solomon-Bloembergen-Morgan (SBM), qui s'appuient sur les approximations suivantes :

- le spin électronique de l'ion paramagnétique est assimilé à un dipôle ponctuel localisé en son centre. Cette approximation a fait l'objet d'une procédure de validation dans le cadre de notre étude, à partir des propriétés du tenseur hyperfin (voir **Chapitre 4**).
- le facteur de Landé g est supposé isotrope.
- la rotation Brownienne du complexe est supposée isotrope.
- les fonctions de corrélation associées à la rotation du complexe et à l'échange de molécules d'eau ont des décroissances mono-exponentielles, associées aux temps de corrélation τ_r (rotation du complexe) et τ_m (échange de la molécule d'eau coordonnée).
- seule la levée de dégénérescence transitoire des niveaux électroniques du gadolinium est prise en compte.

Le temps de relaxation longitudinale est donc décrit par :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)^{\text{IS}} = \frac{qP_m}{T_{1M} + \tau_m}, \quad (2.49)$$

avec :

- P_m la fraction molaire de molécules d'eau liées au centre métallique paramagnétique (celle-ci peut être reliée à la concentration de l'espèce),
- τ_m le temps de résidence des molécules d'eau en première sphère de coordination,
- T_{1M} le temps de relaxation longitudinale d'une molécule d'eau si elle était coordonnée de manière permanente à l'ion Gd(III),
- q le nombre d'hydratation.

La relaxation T_{1M} est gouvernée par une interaction de type dipôle-dipôle et une interaction de contact dépendant du champ magnétique.

Dans le cas général, la relaxivité associée peut se décomposer selon une partie scalaire (SC) et une partie dipôle-dipôle (DD) :

$$\begin{aligned}
 (T_{1M})^{-1} &= (T_{1M}^{SC})^{-1} + (T_{1M}^{DD})^{-1} \\
 &= \frac{2}{3} \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 S(S+1) J(\omega_I - \omega_S, \tau_{e2}) + \frac{2}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 S(S+1) \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \frac{1}{r_{MX}^6} \\
 &\times [6J(\omega_S + \omega_I, \tau_{c2}) + 3J(\omega_I, \tau_{c1}) + J(\omega_I - \omega_S, \tau_{c2})] \quad (2.50)
 \end{aligned}$$

Dans notre cas, le gadolinium est lié à l'oxygène de la molécule d'eau par une interaction de type charge-paire libre, impliquant une position relativement éloignée des atomes d'hydrogène, pour lesquels l'interaction de contact devient alors faible. L'expression de T_{1M} peut alors être approximée par :

$$\begin{aligned}
 (T_{1M})^{-1} &\approx \frac{2}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 S(S+1) \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \frac{1}{r_{MX}^6} \\
 &\times [6J(\omega_S + \omega_I, \tau_{c2}) + 3J(\omega_I, \tau_{c1}) + J(\omega_I - \omega_S, \tau_{c2})] \quad (2.51)
 \end{aligned}$$

où la densité spectrale $J(\omega, \tau)$ et les temps τ_{ci}, τ_{ei} ($i = 1, 2$) sont définis comme :

$$J(\omega, \tau) = \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.52)$$

$$\tau_{ci}^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_M^{-1} + T_{ie}^{-1} \quad (2.53)$$

$$\tau_{ei}^{-1} = \tau_M^{-1} + T_{ie}^{-1} \quad (2.54)$$

Ici, S est le nombre quantique de spin, g_e est le facteur de Landé de l'électron, g_N est le facteur de Landé nucléaire. Les rapports gyromagnétiques γ_I et γ_S sont reliés à β_e et β_N , les magnétons de Bohr et nucléaire. ω_S et ω_I sont les fréquences de Larmor électronique et nucléaire, r_{MX} est la distance entre l'ion paramagnétique (M) et l'atome (X) étudié par cette approche, les temps de corrélation (τ_{c1}, τ_{c2}) sont liés à la dynamique du couplage spin nucléaire-spin électronique. Ces temps renvoyant à la corrélation de l'interaction entre deux spins sont en fait reliés au temps de corrélation rotationnel du complexe τ_R , au temps de résidence de la molécule d'eau coordonnée τ_m , et au temps de relaxation électronique T_{ie} .

Comme les temps de relaxation nucléaires, les temps de relaxation électroniques T_{ie} sont fonction du champ magnétique. Dans le cas des complexes de Gadolinium utilisés en IRM, cette relaxation électronique est liée à la levée de dégénérescence des niveaux énergétiques de spin du gadolinium (ZFS). Plus précisément, nous verrons plus loin que le ZFS peut être décomposé selon une valeur moyenne appelée ZFS statique, liée à la rotation brownienne du champ moyen du complexe, et que les vibrations autour de cette valeur moyenne seront associées au ZFS transitoire. Afin de décrire de manière simplifiée le temps de relaxation électronique, seule la composante transitoire est prise en compte dans la théorie de Bloembergen et Morgan.

$$\frac{1}{T_{1e}} = \frac{\Delta^2}{25} 4S(S+1) - 3J(\omega_S) + 4J(2\omega_S) \quad (2.55)$$

$$\frac{1}{T_{2e}} = \frac{\Delta^2}{50} 4S(S+1) - 33J(0) + 5J(\omega_S) + 2J(2\omega_S) \quad (2.56)$$

$$J(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (2.57)$$

où Δ est l'amplitude du ZFS, et τ_c le temps de corrélation associé à la modulation vibrationnelle de la levée de dégénérescence.

$$\Delta^2 = \frac{2}{3} D^2 + 2E^2 \quad (2.58)$$

Il est à noter que la fonction d'onde de l'état fondamental du Gadolinium étant majoritairement $^8S_{7/2}$, la distribution électronique est de symétrie sphérique, ce qui a pour effet une levée de dégénérescence quasi nulle en présence d'un champ cristallin. La relaxation électronique est donc lente.

2.6 La dynamique moléculaire *ab initio*

Dans cette partie, je décris plus en détail la méthode de simulation que j'ai utilisée au cours de ma thèse : la dynamique moléculaire *ab initio* (DMAI) de type Car-Parrinello. L'utilisation de ce type de dynamique m'a permis d'étudier l'évolution de différentes propriétés d'un agent de contraste commercial, ainsi que de plusieurs variantes de cet agent. Je présente ici entre autres les intérêts de ce type de dynamique, puis les principes de base des dynamiques de type Born-Oppenheimer et Car-Parrinello [109]. J'aborde également l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des pseudopotentiels.

2.6.1 Intérêts de la DMAI

La dynamique moléculaire consiste à résoudre l'équation de la dynamique de Newton pour un ensemble de particules. Lorsqu'elle est de type classique, la dynamique moléculaire utilise des potentiels et des champs de forces prédéfinis basés sur des données empiriques ou sur des calculs de structures électroniques. Elle est connue pour être un puissant outil servant à l'investigation des propriétés des systèmes condensés, comme les biomolécules. Elle montre néanmoins ses faiblesses lorsque le système étudié se retrouve au coeur de changements électroniques au cours de son évolution.

La dynamique moléculaire *ab initio* tend à amener une solution à ces problèmes. En effet, il s'agit de calculer les forces agissant sur les noyaux à partir de calculs quantiques de structures électroniques qui sont réalisés pas à pas en même temps que le calcul de la trajectoire. Ainsi, selon cette méthode, la structure électronique n'est pas représentée de manière figée mais évolue bien en même temps que les noyaux. Grâce à cela, tout changement de structure électronique

peut être intégré dans la dynamique moléculaire. La dynamique *ab initio* permet de prédire différents comportements car des phénomènes intervenant au fur et à mesure des calculs peuvent être intégrés à la dynamique.

Cette méthode est très fortement indiquée dans le cadre de ma thèse car la structure électronique des systèmes d'utilité pour l'IRM est complexe. En effet, les agents de contraste sont souvent (et c'est le cas dans notre étude) des complexes de gadolinium. L'atome de gadolinium, dont la structure électronique correspond à la configuration $[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$ est présent sous la forme chargée Gd^{+3} , les sept électrons de la couche $4f$ sont donc considérés comme des électrons de valence. De plus, les atomes de type lanthanide ou actinide sont très difficiles à modéliser classiquement. Actuellement, des champs de forces polarisables ont été développés afin de pouvoir les décrire dans l'eau, mais le potentiel correspondant au gadolinium avec un ligand comme celui de notre agent de contraste n'a pas encore été construit.

Afin d'obtenir une bonne description de notre système, il faut donc passer par une dynamique moléculaire de type *ab initio* avec un pseudopotentiel adapté, permettant une bonne description des effets électroniques.

2.6.2 La dynamique moléculaire de type Born-Oppenheimer

En mécanique quantique non relativiste, un système qui comporte K noyaux de masse M_j , de numéro atomique Z_j , en position R_j où $(1 \leq j \leq K)$, et N électrons de masse m_e en position r_i où $(1 \leq i \leq N)$ est entièrement décrit par sa fonction d'onde $\phi(R, r, t)$. Celle-ci est régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps, où R définit l'ensemble des R_j et r l'ensemble des positions r_i :

$$i\hbar \frac{\partial \phi(R, r, t)}{\partial t} = \hat{H} \phi(R, r, t), \quad (2.59)$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, qui s'écrit sous la forme :

$$\hat{H} = - \sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{R_j}^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + \sum_{j < k} \frac{Z_j Z_k}{|R_j - R_k|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j}{|R_j - R_k|} + \sum_{i < l} \frac{1}{|r_i - r_l|}. \quad (2.60)$$

Cet hamiltonien ne dépendant pas explicitement du temps, l'équation de Schrödinger peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\hat{H} \phi(R, r) = E \phi(R, r), \quad (2.61)$$

avec :

$$\phi(R, r, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \times \phi(R, r). \quad (2.62)$$

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger, pour un système dans son état fondamental, il faut se placer dans l'approximation de Born-Oppenheimer [110]. Les électrons ayant une masse beaucoup plus faible que les noyaux, le mouvement des électrons va être beaucoup plus rapide

que celui des noyaux. L'approximation consiste alors à séparer le mouvement des atomes en une partie électronique $\phi_{elec}(r, R)$, qui permet de suivre les électrons, et en une partie nucléaire $\phi_{nucl}(R)$, qui permet de suivre l'évolution des noyaux. Le mouvement des électrons dans le champ des noyaux figés va donc être décrit par :

$$\hat{H}_{elec}\phi_{elec}(r, R) = E_{elec}(R)\phi_{elec}(r, R), \quad (2.63)$$

où

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{j,i} \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} + \sum_{i<l} \frac{1}{|r_i - r_l|}. \quad (2.64)$$

Et le mouvement des noyaux dans le champ créé par les électrons est décrit par :

$$\hat{H}_{nucl}\phi_{nucl}(R) = E(R)\phi_{nucl}(R), \quad (2.65)$$

où :

$$\hat{H}_{nucl} = -\sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{R_j}^2 + \sum_{j<k} \frac{Z_j Z_k}{|R_j - R_k|} + E_{elec}(R) \quad (2.66)$$

Les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons, leur mouvement peut être généralement traité de manière classique. Dans ce cas, l'équation (2.65) se simplifie pour prendre la forme de l'équation classique du mouvement d'un système de K particules avec l'énergie potentielle :

$$V_{BO}(R) = \sum_{j<k} \frac{Z_j Z_k}{|R_j - R_k|} + E_{elec}(R) \quad (2.67)$$

La dynamique de type Born-Oppenheimer correspond donc à une dynamique classique des noyaux, ceux-ci se déplaçant sur une surface d'énergie potentielle quantique décrite par l'équation (2.67). Ainsi, une fois la position des noyaux $R(t)$ connue à chaque instant t , une évaluation de l'énergie électronique peut être réalisée à l'aide du théorème d'Hellmann-Feynmann. Cette simplification a un impact très fort, et correspond au fondement de la dynamique de Born-Oppenheimer. Une des limites de la dynamique Born-Oppenheimer vient de la nécessité de faire converger la fonction d'onde à chaque pas de dynamique, où une minimisation de la fonction d'onde doit être réalisée.

2.6.3 La dynamique moléculaire de type Car-Parrinello

En 1985, Car et Parrinello [111] proposèrent une alternative combinant certains avantages des dynamiques moléculaires Born-Oppenheimer et Ehrenfest. Cette autre méthode repose également sur la séparation de la fonction d'onde en une partie électronique et une partie nucléaire et sur un traitement classique des noyaux.

L'avantage de la dynamique CP est l'utilisation de la technique de propagation simultanée des positions des noyaux et de la fonction d'onde électronique où la dynamique des électrons est rendue suffisamment lente pour pouvoir utiliser un pas de temps d'intégration relativement grand ($\delta t \approx 0.1$ fs) par rapport au temps caractéristique électronique.

Afin de décrire la dynamique Car-Parrinello, plaçons nous dans la description lagrangienne de la mécanique classique. Dans cette description, l'état d'un système physique de K particules de masses m_α est intégralement décrit par K coordonnées notées \dot{q}_α . Le lagrangien du système, \mathcal{L} , s'écrit de manière classique $\mathcal{L} = \mathcal{T} - \mathcal{V}$, où \mathcal{T} est l'énergie cinétique du système et \mathcal{V} son énergie potentielle. En coordonnées cartésiennes, on a donc :

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \|\dot{R}_{\alpha}\|^2 - \mathcal{V}(R) \quad (2.68)$$

Les équations du mouvement de Newton sont alors :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{R}_{\alpha}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R_{\alpha}} \iff m_{\alpha} \ddot{R}_{\alpha} = - \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial R_{\alpha}} \quad (2.69)$$

Ce lagrangien classique a été étendu par Car et Parrinello pour prendre en compte de manière classique la dynamique des électrons, dans un système où la fonction d'onde électronique totale dans l'état fondamental Ψ_0 peut être construite à partir d'un jeu d'orbitales à un électron $\{\phi_i\}$. Le terme d'énergie potentiel devient alors $\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \Psi_0 \rangle$. Concernant le terme d'énergie cinétique fictive, une contribution des électrons est ajoutée sous la forme $\sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle$ où μ est une masse fictive associée au système électronique. De plus, les fonctions d'ondes monoélectroniques devant être normalisées ($\langle \phi_j | \phi_i \rangle = \delta_{ij}$), le lagrangien proposé par Car et Parrinello comporte également un terme de contrainte (les multiplicateurs de Lagrange Λ_{ij}), qui assure cette orthonormalisation.

Le lagrangien complet utilisé dans le cadre de la dynamique Car-Parrinello est donc :

$$\mathcal{L}_{CP} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \|\dot{R}_{\alpha}\|^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \Psi_0 \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \phi_j | \phi_i \rangle - \delta_{ij}). \quad (2.70)$$

A l'aide de ce lagrangien, on peut définir les équations du mouvement suivantes :

$$m_{\alpha} \ddot{R}_{\alpha} = - \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \Psi_0 \rangle \mu \ddot{\phi}_i = - \frac{\partial}{\partial \phi_i^*} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \Psi_0 \rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j \quad (2.71)$$

Ces équations sont identiques à celles de la dynamique Born-Oppenheimer si la fonction d'onde Ψ_0 propagée par ces équations est celle de l'état fondamental du système dans le cas $\mu = 0$. En pratique, la dynamique Car-Parrinello reste proche de celle Born-Oppenheimer de référence si la masse fictive μ des électrons est petite, ce qui implique malheureusement un pas de temps δt petit. En effet, plus la masse fictive μ choisie est grande, plus les fréquences des mouvements électroniques et des noyaux sont proches. Les systèmes électroniques et nucléaires sont donc couplés, ce qui a pour conséquence un éloignement de la surface de Born-Oppenheimer que l'on cherche à suivre.

Afin d'utiliser un pas de temps δt le plus grand possible, quelques astuces peuvent être utilisées. Tout d'abord, les atomes les plus légers, les hydrogènes, sont remplacés par des deutériums, ce qui permet de bien séparer les fréquences des mouvements électroniques des fréquences de ces noyaux, afin de bien découpler les systèmes d'énergies électroniques et nucléaires. Ensuite, on

peut imposer un thermostat électronique afin d'éviter tout transfert d'énergie entre les noyaux et les électrons. Ces deux techniques ont été utilisées pour les dynamiques présentées dans ce manuscrit dans le Chapitre 3.

L'utilisation de la dynamique moléculaire *ab initio* de type Car-Parrinello va nous permettre d'étudier des complexes de gadolinium dans des boîtes d'eau contenant une centaine de molécules d'eau, ce qui correspond à des systèmes de taille importante pour de l'*ab initio*, et d'obtenir des temps de dynamique après équilibration allant jusqu'à quelques dizaines de picosecondes.

2.6.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans ces méthodes de dynamique moléculaire *ab initio*, la description du système est réduite au calcul de la structure électronique dans le champ des noyaux, alors considérés comme fixes. Une fonction d'onde $\Psi(r)$, vérifiant l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons, décrit donc de manière exhaustive le système :

$$\hat{H}_{elec}\Psi(r) = \left(-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{k,i} \frac{Z_k}{|R_k - r_i|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \Psi(r) \quad (2.72)$$

$$\hat{H}_{elec}\Psi(r) = \left(-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{ext}(r) + \sum_{i<j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \Psi(r) \quad (2.73)$$

où $V_{ext}(r)$ est le potentiel extérieur, correspondant dans le cas de la dynamique au champ créé par les noyaux agissant sur les électrons, mais qui peut aussi renvoyer à n'importe quel champ externe. L'équation polyélectronique 2.73 étant complexe, elle peut être approximée par plusieurs sous-systèmes de type mono-électroniques, permettant ainsi de réduire de manière non négligeable le nombre d'équations et d'intégrales à considérer pour sa résolution. La méthode de Kohn-Sham [112] de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une de ces approximations.

La DFT, proposée en 1964 par Hohenberg et Kohn [113], introduit la densité électronique $n(r)$ comme grandeur fondamentale et non pas la fonction d'onde poly-électronique $\Psi(r_1, r_2 \dots r_N)$ représentant le système. La densité électronique $n(r)$ s'écrit sous la forme :

$$n(r) = N \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N |\Psi(r_1, \dots r_N)|^2 \quad (2.74)$$

avec le nombre total d'électrons s'écrivant sous la forme $N = \int d^3r n(r)$.

La force de la théorie de la fonctionnelle de la densité réside dans le fait que l'état fondamental d'un système peut être associé à un seul et unique potentiel extérieur/externe V_{ext} . Ainsi, une fois ce potentiel calculé, la fonction d'onde peut être établie sans ambiguïté. La fonction d'onde $\Psi_0[n_0]$, le potentiel externe $V_{ext}[n_0]$, et toutes les grandeurs caractérisant le système

sont alors des fonctionnelles de la densité électronique de l'état fondamental dudit système (n_0).

On définit alors une fonctionnelle de l'énergie totale du système dans son état fondamental $E[n]$ par :

$$E[n] = \langle \Psi[n] | T + V_{ext}[n] + V_{elec} | \Psi[n] \rangle \quad (2.75)$$

$$E[n] = \langle \Psi[n] | - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{ext}[n] + \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} | \Psi[n] \rangle \quad (2.76)$$

où T correspond à l'opérateur énergie cinétique, et V_{elec} à l'opérateur énergie d'interaction entre les électrons. Quelle que soit la densité électronique $n(r)$ du système, l'énergie totale $E[n]$ vérifie :

$$E_0 = E[n_0] \leq E[n] = \langle \Psi[n] | T + V_{ext}[n] + V_{elec} | \Psi[n] \rangle \quad (2.77)$$

La minimisation du terme $E[n]$ permet d'accéder à la densité électronique de l'état fondamental.

On peut définir une fonctionnelle universelle $F[n]$ telle que :

$$E[n] = \left(\int d^3r V_{ext}(r)n(r) \right) + F[n] \quad (2.78)$$

Ici, toute la difficulté de la théorie apparaît, puisque le premier terme est aisément calculable contrairement au second pour lequel la forme explicite de la fonctionnelle $F[n]$ est inconnue. Il est donc nécessaire d'approximer la fonctionnelle $F[n]$ pour accéder à la densité électronique de l'état fondamental.

Kohn et Sham ont proposé une méthode qui repose sur le postulat d'existence d'un système fictif de N électrons n'interagissant pas entre eux, et immergés dans un champ de potentiel effectif. La densité électronique de ce système virtuel doit alors être la même que celle du système réel : n_0 .

Le système fictif est décrit à l'aide d'une fonction d'onde qui est un déterminant de Slater, qui s'exprime en fonction d'orbitales mono-électroniques ϕ_i décrivant la densité.

$$n_0(r) = \sum_{i=0}^N |\phi_i|^2 \quad (2.79)$$

Dans ce système virtuel, la fonctionnelle prend une forme explicite, composée entre autre d'un terme classique d'énergie d'interaction coulombienne $J[n]$ et d'un terme d'énergie cinétique des électrons $T_e[n]$.

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{\|r - r'\|} \quad (2.80)$$

$$T_e[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.81)$$

Comme je l'ai mentionné auparavant, la minimisation de l'énergie $E[n]$ permet de retrouver la densité électronique. Cette minimisation est équivalente au système d'équations différentielles

dites de Kohn-Sham qui prend la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + \frac{\partial J[n](r)}{\partial n(r)} + \frac{\partial E_{xc}[n](r)}{\partial n(r)} \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.82)$$

où $\{\phi_i\}$ sont les orbitales mono-électroniques du système fictif.

A ce stade, un dernier terme reste à déterminer afin de pouvoir calculer l'énergie totale du système. Il s'agit de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} .

$$E_{xc}[n] = F[n] - J[n] - T_e[n] = E[n] - \langle \Psi[n] | V_{ext}[n] | \Psi[n] \rangle - J[n] - T_e[n] \quad (2.83)$$

La forme explicite de cette énergie d'échange-corrélation étant inconnue, en pratique, elle est approchée selon différentes méthodes. La plus simple est l'approximation locale LDA (Local Density Approximation) qui est calculée à partir de l'énergie d'échange-corrélation ϵ_{xc}^{gaz} de particules d'un gaz d'électrons de densité uniforme n :

$$E_{xc}[n] = \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}^{gaz}(n(r)) \quad (2.84)$$

Cette fonctionnelle est reconnue comme étant fiable pour le calcul des propriétés géométriques de molécules isolées en phase gaz, elle est moins performante si le système est en phase condensée, car les énergies de cohésion des solides et des liaisons faibles, comme les liaisons hydrogènes, sont surestimées.

D'autres fonctionnelles ont été introduites afin de corriger ces défauts, comme les fonctionnelles à correction de gradient (GC) qui se basent sur des approximations locales d'ordre supérieur, et prennent la forme :

$$E_{xc}[n] = \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}^{GC}(n(r), \nabla n(r)) \quad (2.85)$$

Comme on peut le voir en Eq 2.85, cette classe de fonctionnelle (GGA) permet d'inclure les effets du gradient de densité dans l'énergie E_{xc} , la rendant plus performante.

L'ajout des effets du Laplacien de la densité peut permettre d'améliorer encore la description, on parle alors de fonctionnelles de type méta-GGA.

Une quatrième classe d'approximations existe : les fonctionnelles hybrides, qui combinent une fonctionnelle LDA (ou GC) avec une partie d'échange de type Hartree-Fock. Ces fonctionnelles sont beaucoup plus coûteuses en temps de calcul que les premières.

Dans les travaux présentés dans ce manuscrit, les dynamiques moléculaires ont été réalisées en utilisant l'approche Car-Parrinello, à l'aide de la fonctionnelle *PBE* de type GGA [114]. Les différents calculs de propriétés magnétiques ont été réalisés à l'aide des fonctionnelles hybride *PBE0* et méta-GGA *TPSS*. La justification du choix de ces fonctionnelles sera donnée au début de chacun des chapitres correspondant (Chapitres 4 et 5).

2.6.5 Conditions périodiques aux limites

Une des particularités de la dynamique *ab initio*, et plus largement des méthodes de simulation moléculaire de la phase condensée (liquide et solide), est l'application de conditions périodiques aux limites. En effet, chaque système réel est simulé comme un système de N particules contenues dans une boîte de simulation de volume V . Le nombre de particules caractérisant le système simulé est nécessairement faible devant le nombre d'atomes du système réel, et il varie généralement de quelques dizaines à quelques milliers de particules.

Ceci est dû à des considérations d'ordre pratique car en l'absence de conditions aux bords périodiques, les interactions de N particules entre elles nécessitent un temps de simulation variant comme N^α , où α dépend de la méthode employée et est généralement supérieur ou égal à 2. Dans le cas solvaté, un grand nombre de particules se trouve forcément en surface de l'échantillon numérique (c'est-à-dire très proche des parois de la boîte de simulation), les effets de bords deviennent alors importants et ne peuvent pas être négligés.

Pour réduire l'influence des effets de bords, des conditions périodiques aux limites sont généralement utilisées. Dans notre cas, c'est une symétrie cubique qui a été répliquée dans l'espace.

2.6.6 Ondes planes vs bases atomiques

Comme nous venons de le voir, la grande majorité des dynamiques *ab initio* utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité afin de permettre la résolution des équations décrivant la structure électronique à chaque pas de dynamique.

Dans ce cadre, il est nécessaire de définir les orbitales de Kohn-Sham $\{\phi_i\}$, qui numériquement doivent être représentées à l'aide d'un nombre limité de valeurs. Pour cela, elles sont décomposées à l'aide de fonctions de bases, qui correspondent souvent en chimie quantique à un jeu de fonctions centrées sur chacun des atomes du système, d'où la notion de base atomique.

Ces fonctions de bases dépendent de la position des noyaux, elles sont donc déplacées en même temps que ceux-ci, entraînant l'apparition de termes supplémentaires dans le calcul des forces s'exerçant sur le système. Ces forces, appelées forces de Pulay [115], induisent un coût calculatoire plus important et une complexité supplémentaire de la dynamique. Le choix d'une base fixe ne se déplaçant pas au cours de la dynamique permet d'éviter le calcul de ces forces. Un des choix possibles pour une base fixe, décrivant correctement les états électroniques délocalisés, est l'utilisation d'ondes planes.

De plus, lorsque l'on cherche à simuler la phase liquide, le système doit être reproduit de manière périodique. Les ondes planes sont alors plus adaptées que les bases atomiques car la construction du système est plus instinctive.

Les ondes planes sont définies pour une boîte de simulation périodique de volume V par une fonction $f_k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(ikr)$, où \vec{k} est un vecteur du réseau réciproque associé à la boîte de simulation. Les ondes planes forment alors une base répartie de manière uniforme dans tout

l'espace, ne favorisant pas certaines régions ou atomes. La qualité d'une base d'ondes planes ne dépend alors que de l'énergie de coupure utilisée (E_{cutoff}), qui correspond à l'énergie maximale des ondes planes utilisées :

$$\frac{\|k\|^2}{2} \leq E_{\text{cutoff}} \quad (2.86)$$

Le choix de la valeur de cette énergie de coupure dépend du système considéré et des atomes mis en jeu.

La force de la méthode utilisant les ondes planes est de décrire uniformément le système, mais c'est aussi une faiblesse, car pour les systèmes de grande taille ou de densité faible, l'utilisation d'ondes planes devient beaucoup plus coûteuse que l'utilisation de bases atomiques.

Dans le cas des dérivés de Gd étudiés au cours de ma thèse, nous avons utilisé le logiciel CPMD [109, 116] qui fait appel à des bases d'ondes planes. Les pseudopotentiels utilisés étant des pseudopotentiels de type Vanderbilt (voir ci-dessous), l'énergie de coupure nécessaire est faible ($E_{\text{cutoff}} = 30 \text{ Ry}$).

2.6.7 Les pseudopotentiels

L'approche par pseudopotentiel permet de s'affranchir des électrons de coeur et de ne traiter de manière explicite dans le calcul que les électrons de valence qui sont les seuls impliqués dans les propriétés physico-chimiques d'un système. Les électrons de coeur sont remplacés par un potentiel ionique effectif qui agit sur les électrons de valence.

L'utilisation du logiciel CPMD [109, 116] pour réaliser les dynamiques implique l'utilisation d'une base d'ondes planes. Ainsi, l'utilisation de pseudopotentiels a été nécessaire afin de réduire la valeur de l'énergie de coupure, sans pour autant nuire à la description du système.

Il existe trois classes de pseudopotentiels : les pseudopotentiels empiriques, ceux à norme conservée et enfin les ultradoux. Contrairement aux pseudopotentiels empiriques, les pseudopotentiels à norme conservée et ultradoux assurent une meilleure transférabilité, grâce à l'absence de paramètres ajustables. Dans des cas particuliers, où les orbitales de valence sont très localisées, comme les orbitales $4f$, un nombre très important de fonctions de bases est nécessaire pour décrire correctement le système. Les pseudopotentiels ultradoux sont alors les plus adaptés.

L'approche des pseudopotentiels ultradoux garantit la transférabilité mais aussi la précision des calculs, grâce à l'introduction d'une transformation permettant de reformuler le problème dans une nouvelle base. Celle-ci est composée de fonctions lisses et augmentée par une fonction auxiliaire autour de chaque noyau. Elle permet de reproduire les variations abruptes de la densité.

Les pseudopotentiels choisis sont de types Vanderbilt [117] et sont standards, sauf pour le gadolinium ($[1s^2 - 4d^{10}, 4f^7]5s^25p^65d^3$) pour lequel a été créé un nouveau pseudopotentiel utili-

sable dans la dynamique. Celui-ci a été mis au point à partir d'un calcul de référence incluant les effets relativistes scalaires. Ce calcul a été réalisé avec la fonctionnelle PBE prévue pour la dynamique, sur la configuration du gadolinium doublement ionisé, ce qui revient à considérer une configuration électronique $[1s^2 - 4d^{10}, 4f^7]5s^25p^65d^1$. On peut ainsi tenir compte de l'effet des orbitales d , même si elles n'apparaissent pas dans l'expression de la configuration de l'état électronique fondamental de Gd^{3+} .

Un rayon de coupure de 0.2 u.a a été choisis pour les orbitales s, p, d . Une correction de coeur non linéaire d'une valeur de 0.9 u.a , permettant de tenir compte du couplage entre les électrons de coeur et de valence, a également été ajoutée pour le gadolinium. Dans le pseudopotentiel construit, les orbitales $4f$ ont été incluses dans le coeur du pseudopotentiel. En effet, la distribution radiale de la charge en fonction de la distance montre que les orbitales $4f$ sont protégées des effets d'environnement par les $5s5p$ (voir Figure 2.1), elles sont donc chimiquement inertes.

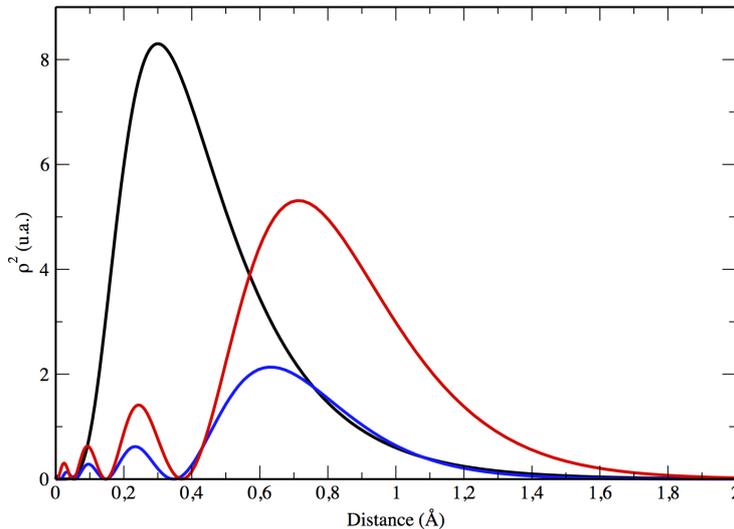


FIGURE 2.1 – Distribution radiale de la charge du gadolinium en fonction de la distance pour les orbitales $4f$ (noir), $5s$ (bleu) et $5d$ (rouge).

2.7 Fonction d'autocorrélation & Densité spectrale

La dynamique moléculaire permet d'avoir accès à certaines propriétés d'un système et à leur corrélation dans le temps. Dans le cas de l'étude de propriétés magnétiques de complexes d'intérêt pour l'IRM, des calculs de structure électronique sur des configurations extraites des dynamique permettent d'exprimer les grandeurs physiques d'intérêt. Ainsi, les tenseurs hyperfins ont été calculés pour un certain nombre de configurations d'une trajectoire selon une stratégie qui sera développée dans le Chapitre 4. La même démarche a été choisie pour les calculs concernant le Zero-Field Splitting. L'analyse des grandeurs physiques calculées s'effectue à l'aide de fonctions d'autocorrélation et de densités spectrales.

2.7.1 Fonction d'autocorrélation

Les phénomènes de relaxation auxquels nous allons nous intéresser sont très dépendants de la fréquence moyenne des mouvements moléculaires, caractérisée par le temps de corrélation τ_c . Nous avons donc effectué des calculs de fonctions d'autocorrélation de variables dynamiques afin d'en analyser les propriétés.

Calculer une fonction d'autocorrélation permet, en couplant le signal avec lui-même, de mettre en évidence les profils répétés, et de définir un temps de décorrélation, qui correspond au temps nécessaire pour perdre toute corrélation du signal, c'est-à-dire obtenir la convergence de la fonction vers zéro.

Afin de pouvoir calculer ces fonctions d'autocorrélation, nous nous plaçons dans l'hypothèse ergodique, en considérant que la moyenne statistique d'une grandeur est équivalente à sa moyenne temporelle.

Soit $X(t)$ une grandeur physique, elle subit au cours du temps de petites fluctuations autour de sa valeur moyenne $\langle X \rangle$. Notons $x(t)$ la différence entre la valeur instantanée de la grandeur considérée $X(t)$ et sa valeur moyenne :

$$x(t) = X(t) - \langle X \rangle. \quad (2.87)$$

Il existe alors une certaine corrélation entre les valeurs de $x(t)$ à différents instants. La corrélation temporelle peut être caractérisée comme la valeur moyenne du produit $\langle x(t)x(t') \rangle$. Cette corrélation est une moyenne statistique, c'est-à-dire une moyenne sur les probabilités de toutes les valeurs que peut prendre la grandeur x aux instants t et t' . En régime stationnaire, cette moyenne ne dépend que de la différence $t - t'$, il est donc possible de définir la fonction d'autocorrélation F sous la forme :

$$F(\tau) = \langle x(0)x(\tau) \rangle, \quad (2.88)$$

et la fonction d'autocorrélation comme :

$$\langle x(0)x(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t)x(t+\tau) dt. \quad (2.89)$$

La valeur de $x(t)$ est corrélée à celle de $x(t + \tau)$ quand τ est petit. Cette corrélation est perdue quand τ devient plus grand que la période des fluctuations. La corrélation s'estompe alors et la fonction $F(\tau)$ tend vers zéro lorsque la différence de temps tend vers l'infini.

2.7.2 Densité spectrale : théorème de Wiener-Kintchine

La grandeur suivie (X) étant stationnaire et ergodique, selon le théorème de Wiener-Kintchine, la transformée de Fourier (TF) de la fonction d'autocorrélation permet de définir la densité spectrale de puissance de X :

$$|TF|^2 = J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-i\omega t) \langle x(0)x(t) \rangle. \quad (2.90)$$

Cette transformation permet d'associer un spectre de fréquences aux fluctuations de la grandeur physique d'intérêt, et d'en obtenir ainsi une analyse harmonique.

Nous utiliserons ce théorème afin d'identifier les fréquences associées aux différentes fluctuations de grandeurs liées au tenseur hyperfin et au Zero-Field Splitting.

2.8 Calculs de structures électroniques : détails techniques des simulations

L'objectif des différents calculs de structure électronique effectués est d'analyser les grandeurs physiques impactant la position des niveaux énergétiques, et dont les fluctuations apportent une contribution aux temps de relaxation du système. Pour cela, il a donc fallu dans un premier temps simuler les dynamiques moléculaires de l'agent de contraste à étudier, en l'occurrence ici le ProHance, et de deux de ses dérivés. Les détails de calcul de ces dynamiques sont présentés dans le **Chapitre 3**, en même temps que leurs analyses.

Une fois les dynamiques obtenues, l'idée a consisté à calculer les grandeurs physiques intéressantes : les tenseurs hyperfins d'une part, et le Zero-Field Splitting d'autre part, le long des trajectoires selon un espacement régulier des configurations. Le tout est de pouvoir suivre l'évolution des grandeurs, mais surtout leurs fluctuations. Pour avoir la meilleure description possible des systèmes, alliant précision et rapidité d'exécution, de nombreux tests ont été réalisés, et seront présentés dans les chapitres correspondants aux tenseurs hyperfins (**Chapitre 4**), et au Zero-Field Splitting (**Chapitre 5**).

Les conditions de calcul de ces différentes grandeurs sont décrites dans la suite de cette partie.

2.8.1 Tenseurs hyperfins

Les calculs de structures électroniques DFT ont été réalisés à l'aide du logiciel ADF [118, 119], qui utilise des fonctions de base de type Slater. L'ensemble des atomes a été décrit tous-électrons, donc sans utiliser de pseudopotentiel ou une approximation de coeur gelé. La fonctionnelle DFT hybride d'échange-corrélation *PBE0* [120–122] a été choisie pour les calculs, et utilisée avec une base TZP pour le gadolinium, et une base TZVPP (base triple zeta sur la valence) pour tous les autres atomes.

Les effets relativistes, indispensables dans le cadre de notre étude, du fait de notre intérêt pour des termes qui en dérivent, et de la présence du gadolinium, ont été pris en compte à l'aide d'une approximation de type ZORA. Seuls les effets relativistes de type scalaires ont été introduits dans la description du système, comme cela sera explicité et justifié dans le **Chapitre 4**.

Hamiltonien ZORA

L'approximation ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [123, 124] a été utilisée afin de prendre en compte les effets relativistes dans nos calculs. Ce formalisme introduit une approximation dans le terme d'énergie cinétique de Dirac, qui peut s'écrire :

$$T^{Dirac} = \sigma p \frac{c^2}{2c^2 - E - V} \sigma p. \quad (2.91)$$

Dans le cadre de l'approximation ZORA, ce terme devient :

$$T^{ZORA} = \sigma p \frac{c^2}{2c^2 - V} \sigma p, \quad (2.92)$$

et il est alors possible de le décomposer en un terme relativiste scalaire et un terme d'origine spin-orbite :

$$T_{scalaire}^{ZORA} = p \cdot \frac{c^2}{2c^2 - V} \cdot p \quad (2.93)$$

$$T_{spin-orbite}^{ZORA} = \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \sigma (\nabla V \times p). \quad (2.94)$$

Le gadolinium étant de symétrie sphérique du fait de sa configuration $4f^7$, et possédant un large gap HOMO-LUMO, les effets relativistes de type spin-orbite peuvent être négligés. De plus, les tests que j'ai menés en tenant compte des effets de type spin-orbite dans l'approximation ZORA ont montré que l'impact sur les résultats est faible pour une augmentation très importante du temps de calcul, confirmant ainsi la validité de notre approximation (voir résultats Chapitre 4).

Stratégie de simulation

Dans cette thèse, nous souhaitons pouvoir suivre au cours du temps les fluctuations des tenseurs hyperfins afin d'isoler les mouvements du système à l'origine de ces fluctuations. Pour cela, les calculs de structures électroniques doivent être réalisés à intervalles de temps réguliers au cours de la dynamique. L'intervalle de temps choisi doit être suffisamment petit pour suivre les fluctuations fines du tenseur et définir une fonction d'autocorrélation adéquate.

L'approche consiste à prendre des configurations espacées de 5.76 fs. De manière à bien échantillonner la trajectoire, nous avons considéré 5 blocs de calculs de 100 configurations successives, chaque bloc étant espacé de 2 ps. Cette stratégie permet d'échantillonner des valeurs sur un peu moins de la moitié de la trajectoire (qui fait au total $\simeq 23$ ps), ce qui correspond à un temps raisonnable de dynamique au vue des phénomènes que nous voulons suivre. Une autre série de calculs a été réalisée sur le système ProHance, avec un espacement des configurations de 57.60 fs, cette fois sur toute la trajectoire. Le but étant ici de vérifier la perte d'informations au niveau des fluctuations fines du tenseur que nous supposons. Cette approche sera approfondie dans le Chapitre 4.

2.8.2 Zero-Field Splitting

Les calculs concernant le zero-field splitting doivent permettre d'analyser les fluctuations de cette quantité, ce qui permettra de définir un temps de relaxation associé au ZFS transitoire, dont la définition sera donnée au **Chapitre 5**. Le calcul du ZFS a été réalisé avec le logiciel ORCA [125, 126], celui-ci permettant d'obtenir des résultats précis et rapides.

Les calculs ont été menés sur des systèmes couches ouvertes (*spin-unrestricted*) à l'aide d'orbitales naturelles, d'une base def2-SVP (discutée dans le **Chapitre 5**), et qui a été utilisée sous sa forme décontractée, et de la fonctionnelle méta-GGA TPSS [127]. Les exigences en terme de convergence ont été augmentées par rapport à la valeur par défaut, et une grille d'intégration plus fine a également été utilisée. Les effets relativistes ont été pris en compte à l'aide de l'approximation ZORA, et l'opérateur de couplage spin-orbite utilisé correspond à l'approche de champ moyen SOMF, conformément aux recommandations des développeurs. Les calculs effectués comprennent à la fois les composantes de spin-orbite et les composantes spin-spin. Deux manières de calculer les contributions de type spin-orbite [128] sont implémentées dans le logiciel ORCA [125, 126] : les méthodes Pederson-Khanna (PK) et Coupled-Perturbed (CP). La méthode PK suggère l'utilisation d'une approximation simple au second ordre perturbatif à partir du formalisme DFT de Kohn-Sham. La validité des résultats obtenus semble dépendre du système, et elle sera discutée dans le **Chapitre 5**. L'approche Coupled-Perturbed est issue de la théorie de la réponse linéaire et comporte une correction des préfacteurs du couplage spin-orbite [129]. J'ai mené des calculs avec les deux types de méthodes, et les résultats seront discutés dans le **Chapitre 5**.