

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE (U.S.T.H.B) ALGER

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

EN : CHIMIE

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE THEORIQUE ET CHIMIE INFORMATIQUE

Par

ABDENNOUR – BOUNAB SOUHILA

Sujet

**ETUDE THEORIQUE DE PROPRIETES
MAGNETIQUES
DE CLUSTERS A LIAISONS HYDROGENES**

Soutenu publiquement le 27 Novembre 2007, devant le jury composé de :

Mr Aoumeur	BAALI- OUAMEUR	Professeur	Président
Mr Madjid	NAIT ACHOUR	Maître de conférences	Directeur de thèse
Mr Boubekeur	MAOUCHE	Professeur	Examineur
Mr Hacène	MEGHEZZI	Professeur	Examineur

Avant-propos :

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), sous la direction de Monsieur Madjid NAIT ACHOUR, Maître de conférences à l'USTHB.

Je tiens particulièrement à remercier monsieur Madjid NAIT ACHOUR, d'avoir dirigé ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité et ses conseils avisés.

J'exprime mes sincères remerciements à monsieur A. BAALI-OUAMEUR Professeur à L'USTHB, qui me fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse et de critiquer ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur B.MAOUCHÉ, Professeur à L'USTHB, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Mr H. MEGHEZZI, Professeur à L'USTHB, qui a bien voulu faire partie du Jury de cette thèse et examiner ce travail.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de notre laboratoire pour leur esprit de bonne camaraderie et leur sympathie.

Je remercie également les Autorités de la Faculté de Chimie de l'USTHB, pour nous avoir donné les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail

Je remercie tous ceux qui m'ont soutenue et encouragée durant la réalisation de ce travail.

.

SOMMAIRE

Chapitre I INTRODUCTION GENERALE	1
Bibliographie	4
Chapitre II METHODE DE CALCUL	
II-1- LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DU MAGNETISME	6
II-1-a- Les principales classes de matériaux	6
II-1-b- Susceptibilité magnétique.....	6
II-1-c- Constante d'écran nucléaire – Déplacement chimique.....	7
II-2- POTENTIEL VECTEUR – ORBITALE ATOMIQUE INVARIANTE DE JAUGE (OAIJ).....	9
II-3- OPERATEUR HAMILTONIEN EN PRESENCE DE CHAMP MAGNETIQUE	10
II-4- EQUATION DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN EN PRESENCE DE CHAMP MAGNETIQUE, SUR UNE BASE D'OAIJ	12
II-5- CALCUL PRATIQUE DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE ET DE LA CONSTANTE D'ECRAN NUCLEAIRE.....	16
II-6- CALCUL DES SUSCEPTIBILITE ET DES CONSTANTES D'ECRAN NUCLEAIRES PAR LA METHODE CSGT.....	19
II-6-a- Densité de courant	19
II-6-b- Susceptibilité magnétique et constante d'écran nucléaire.....	21
Bibliographie	25
Chapitre III LES CLUSTERS (HF)_n ET (H₂O)_n	
I- Aspects structural et énergétique des complexes étudiés.....	26
II- Détermination des grandeurs magnétiques.....	37
III- Conclusion.....	51
Bibliographie.....	53

Chapitre IV **HYDROLYSE DE L'ADENINE**

I- Introduction.....	55
II- Etude de l'hydrolyse de l'adénine	57
III -Les grandeurs magnétiques en relation avec l'hydrolyse de l'adénine.....	64
IV- Conclusion.....	70
Bibliographie	71
CONCLUSION GENERALE.....	73
ANNEXES.....	75

La notion de liaison hydrogène a été évoquée, pour la première fois, par Latimer et Rodebush en 1920 et, indépendamment, par Hyggins en 1922, pour caractériser la régularité structurale où un atome d'hydrogène est simultanément lié à deux atomes voisins [1].

Les structures moléculaires des deux plus importantes classes de biopolymères, les protéines et les acides nucléiques, sont en grande partie déterminées par les liaisons hydrogènes [2-3].

Le dimère de l'acide fluorhydrique, tout comme celui de l'eau, a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux [4-18]. Ces dimères constituent des systèmes à très forte liaison hydrogène où l'interaction électrostatique est dominante. Du fait de leur faible taille et du nombre relativement réduit de degrés de liberté qu'il présente, ce type de système constitue un sujet idéal pour des études spectroscopiques et *ab initio* d'un haut niveau de précision.

Alors que des efforts de calculs considérables ont été consacrés pour l'étude des agrégats $(\text{HF})_n$ ($n = 3, 4, \dots$) en vue de la compréhension et de l'interprétation, en particulier, de certaines propriétés (structures, énergies, spectres IR et Raman...) liées à l'interaction intermoléculaire, les études théoriques de clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$ présentent un intérêt supplémentaire puisque, outre le fait que H_2O constitue le plus important solvant polaire, ces complexes, notamment dans leurs structures ionisées, jouent un rôle important dans la chimie de l'atmosphère [19-23]. Très peu de travaux théoriques portant sur la détermination des propriétés magnétiques de ces clusters ont, cependant, été faits [24]. Seuls, à notre connaissance, les systèmes $[\text{F}(\text{HF})_n]^-$, $n=1-4$ ont fait l'objet d'études théorique et expérimentale systématiques, en vue de la détermination des constantes de couplage spin-spin et des déplacements chimiques de RMN [24]. Il a été montré, en particulier, que le formalisme de la DFT utilisant le programme de calcul de Mon-NMR [25] conduit à un accord raisonnable entre valeurs des paramètres calculées et expérimentales. Il nous a paru donc intéressant d'appliquer, dans la première partie de ce travail, les

différentes techniques de calculs actuellement disponibles en vue d'examiner les propriétés magnétiques (susceptibilités et constantes d'écran nucléaire) de ces systèmes moléculaires considérés comme prototypes de clusters formés par liaisons hydrogène : notre principale question étant de savoir le sens de l'évolution des différentes grandeurs magnétiques les caractérisant.

L'interaction entre les acides nucléiques et des molécules de solvants telles celles de l'eau est, d'autre part, d'une grande importance notamment dans de nombreux processus biochimiques. Il a été montré que parmi les nombreuses techniques théoriques permettant de surmonter les difficultés posées par les effets d'hydrolyse en vue de la modélisation du composé solvaté, le modèle de la supermolécule incluant l'eau constitue, d'un point de vue strictement *ab initio*, la meilleure voie tant que le complexe est de taille raisonnable [26]. L'interaction de la molécule de l'adénine qui, comme la guanine, la cytosine et la thymine, constitue une molécule de base de l'ADN, avec les molécules d'eau intervient dans de nombreux processus biologiques.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

- Dans le premier chapitre, nous nous attacherons à décrire, de façon succincte, les différentes classes de matériaux : diamagnétiques - paramagnétiques et ferromagnétiques ainsi que les méthodes théoriques de calcul des propriétés magnétiques.
- Le deuxième chapitre présente nos résultats de calculs, au moyen de différentes techniques *ab initio* et DFT, des susceptibilités magnétiques et des constantes d'écran nucléaire des clusters $(HF)_n$ et $(H_2O)_n$, $n=1-5$, l'objectif étant de déterminer l'influence du nombre n de monomères sur ces grandeurs et de comparer les résultats obtenus au moyen des différentes méthodes de calculs utilisées.
- Nous présentons dans le troisième chapitre une étude théorique de l'équilibre tautomère de l'adénine sous l'influence de molécules d'eau. Nous nous

intéresserons au processus de transfert de protons entre les différentes molécules en interaction et plus particulièrement les grandeurs magnétiques (constantes d'écran et de couplage) correspondants aux principales étapes caractérisant ce processus.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale permettant de dégager les résultats de ce travail et les perspectives qu'il ouvre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - Early consideration of a "hydrogen bond" : a) Moore TS, Winwill
TFJ Chem Soc **101**,1635 (1912); b) Latimer WM, Rodenbush WH
J Am Chem Soc **42**,1419 (1920).
- [2] - P. Schuster, W. Mikenda, "Hydrogen Bond Research", New York
130 (1999).
- [3] - Jefferey GA, Saenger W, "Hydrogen Bonding in Biological Structures",
2nd edn. Springer, Berlin Heidelberg. (1994).
- [4] - T.R. Dyke, B.J. Howard, W. Klemperer, J. Chem. Phys., **56**, 2442 (1972).
- [5] - A.S. Pine, W.J. Lafferty, J. Chem. Phys., **78**, 2154 (1983).
- [5] - H.S. Gutoxsky, C. Chuang, J.D. Keen, T.D. Klots, T. Emilsson,
J. Chem. Phys., **83**, 2070 (1985).
- [7] - A.S. Pine, B.J. Howard, J. Chem. Phys., **84**, 590 (1986).
- [8] - W.J. Lafferty, R.D. Suenram, F.J. Looms, J. Mol. Spectrosc., **123**, 434
(1987).
- [9] - M.P. Hodges, A.J. Stone, E.C. Lago, J. Phys. A, **102**, 2455 (1998).
- [10] - J. M. Weber, J.A. Kelley, S.B. Nielsen, P. Avotte and M.A. Johnson,
Science, **287**, 2461 (2000).
- [11] - D. Majumdar, J. Kim, K.S. Kim, J. Chem. Phys., **112**, 101 (2001).
- [12] - J. Kim, H.M. Lee, S.B. Suh, D. Majumdar and K.S. Kim, J. Chem.
Phys., **113**, 259 (2000).
- [13] - H.M. Lee and K.S. Kim, J. Chem., **114**, 4461 (2001).
- [14] - H.M. Lee and K.S. Kim, Mol. Phys., **100**, 875 (2002).
- [15] - K. Liu, J.D. Kuzan; R.J. Saykaly, Science, **271**, 877 (1998).
- [16] - U. Buck in "Clusters of Atoms and Molecules", H. Haberland, p.396,
Springer Series in Chemical Physics 52, Berlin (1994).
- [17] - S. Maheshway, N. Patel and N. Sathyamurthy, J. PHYS. Chem. A, **105**,
10525 (2001).
- [18] - M.B. Day, K.N. Kirsner, G.C. Shields, J. Phys. Chem. A, **109**, 6773
(2005).

-
- [19] - A.J. Stace, Phys.Rev.Lett., **61**, 306 (1988).
- [20] - A.J. Stace, Chem.Phys.Lett., **174**, 103 (1990).
- [21] - H.P.Kaukonen, R.N.Barnett,U.J.Landman, J.Chem.Phys.,**97**, 1365 (1992).
- [22] - R.N Barnett, U.J. Landman, J.Phys.Chem., **99**, 17305 (1995).
- [23] - R.N Barnett, U.J. Landman, J.Phys.Chem. A, **101**, 164 (1997).
- [24] - I.G. Shenderovich, S.N. Smirnov, G.S. Deniov, V.A. Gindin, N.S.Golubev, A. Dunger,R.Reibke, S.Kirpekar, O.I. Malkina, H.H.Limbach, Phys. Chem.,**102**, 422 (1998).
- [25] - DeMon programm: D.R.Salahub, R. Fournier, P. Mlynarski...J.Chem. Phys.,**105**, 8793 (1996).
- [26] - R.W. William, J.L. Cheh,A.H. Lowry,A.F. Weir, J.Phys.Chem., 99, 5299 (1995).

II-1- LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DU MAGNETISME :

II-1-a- Les principales classes de matériaux :

L'étude expérimentale des susceptibilités magnétiques permet de distinguer trois types de substances correspondant à trois types de comportements différents vis-à-vis du champ magnétique :

- Les substances paramagnétiques : Dans ce type de matériaux, le vecteur aimantation a le même sens que le champ magnétique appliqué et la susceptibilité magnétique moyenne est positive. Pour ces substances, le champ magnétique apparent B est supérieur au champ appliqué H et l'énergie d'aimantation est négative.
- Les substances ferromagnétiques : ce sont des matériaux paramagnétiques pour lesquels la susceptibilité est très grande et dépend à la fois du champ appliqué et de la température. Ces substances se distinguent par la présence d'un moment magnétique permanent.
- Les substances diamagnétiques : le diamagnétisme est une propriété commune à toute matière. Dans les substances paramagnétiques et ferromagnétiques, il est masqué par l'importance du paramagnétisme. La susceptibilité moyenne des substances diamagnétiques est négative et indépendante de la température et du champ appliqué. L'énergie d'aimantation d'une substance diamagnétique est positive.

II-1-b-Susceptibilité magnétique :

L'expérience montre que le vecteur aimantation I est proportionnel au champ magnétique H appliqué :

$$I = \chi.H \quad (1)$$

Le « facteur de proportionnalité » χ est appelé susceptibilité magnétique de milieu.

La susceptibilité magnétique χ est une grandeur macroscopique. Exprimée par atome (susceptibilité atomique) ou par molécule (susceptibilité

moléculaire), elle est une grandeur caractéristique de la structure atomique ou moléculaire de la substance étudiée.

La susceptibilité magnétique est une grandeur tensorielle et la relation (1) s'écrit explicitement comme suit :

$$\begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix} \quad (2)$$

Ce qui signifie que chaque composante $\chi_{\alpha\beta}$ du tenseur, où α et β représentent les directions x, y ou z, définit l'aptitude de la substance étudiée à réagir dans la direction α lorsque le champ magnétique est appliqué suivant la direction β .

Les éléments diagonaux χ_{xx} , χ_{yy} , χ_{zz} , de la matrice obtenue par diagonalisation du tenseur χ des susceptibilités sont appelés susceptibilités principales. Le mouvement des molécules dans les trois directions x, y, z de l'espace permet alors de ne considérer que la susceptibilité moyenne χ_{moy} et qui s'exprime comme le tiers de la trace du tenseur diagonalisé :

$$\chi_{moy} = \frac{1}{3}(\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}) \quad (3)$$

Lorsque χ est positif, on dit que le corps dans lequel apparaît l'aimantation est paramagnétique, lorsque χ est négatif le corps est dit diamagnétique.

II-1-c-Constante d'écran nucléaire – déplacement chimique :

Le moment magnétique μ_A associé à une charge telle qu'un noyau A, interagit avec le champ magnétique \mathbf{H} dans lequel cette charge est placée.

Lorsque le noyau A est entouré d'électrons comme dans le contexte atomique ou moléculaire, l'on doit tenir compte de l'interaction entre ces électrons et le champ magnétique appliqué. Il en résulte en effet, un champ magnétique induit \mathbf{H}' en tout point de l'espace et le champ réellement ressenti par le noyau A est :

$$H_A = H' + H \quad (4)$$

L'expérience montre que pour un noyau A donné, dans un environnement électronique déterminé, le rapport :

$$\frac{H_A - H}{H} \quad (5)$$

est constant quelle que soit l'intensité du champ magnétique appliqué. On a :

$$\frac{H_A - H}{H} = \frac{H'}{H} = -\sigma_A \quad (6)$$

et

$$H' = -\sigma_A \cdot H \quad (7)$$

σ_A est appelé constante d'écran de noyau A.

Physiquement, la constante d'écran nucléaire σ mesure l'aptitude des électrons à former un "écran" pour le noyau, vis-à-vis du champ magnétique appliqué. C'est ainsi que lorsque σ est positive, le champ magnétique induit s'oppose au champ incident : c'est le phénomène d'écran. Dans le cas contraire, où σ est négative, le champ induit s'ajoute au champ appliqué, ce qui produit un phénomène d'anti-écran.

Comme la susceptibilité magnétique, la constante d'écran nucléaire est une grandeur tensorielle dont la moyenne s'exprime par :

$$\sigma_{moy} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (8)$$

Le déplacement chimique δ_A est une quantité qui mesure l'"écran" d'un noyau A donné, par rapport à celui d'un autre noyau R, de même nature, pris comme référence. Il s'exprime généralement par la relation :

$$\delta A = \sigma_R - \sigma_A \quad (9)$$

II-2-POTENTIEL VECTEUR –ORBITALE ATOMIQUE INVARIANTE DE JAUGE (OAIJ) :

La description quantique d'un certain nombre de phénomènes liés à l'interaction entre un champ magnétique \mathbf{H} et la matière, requiert l'introduction de la notion de potentiel vecteur \mathbf{A} qui s'exprime par :

$$\mathbf{H} = \nabla \wedge \mathbf{A} = \text{rot}\mathbf{A} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} \quad (10)$$

Faire un choix du potentiel vecteur \mathbf{A} pour décrire le champ magnétique s'appelle faire un choix de jauge. Dans la pratique, ce choix est fait de sorte à simplifier les équations de Maxwell, relatives à l'électromagnétisme. On adopte pour cela, la condition ou la jauge de Coulomb définie par :

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \text{div}\mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} = 0 \quad (11)$$

Dans cette condition, le potentiel vecteur \mathbf{A} s'exprime, dans le cas d'un champ magnétique uniforme, par :

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{H} \wedge \mathbf{r} \quad (12)$$

où \mathbf{r} est le rayon vecteur repérant un point M de l'espace, à partir d'une origine donnée.

Pour un champ créé par un moment magnétique μ :

$$\mathbf{A} = \frac{\mu \wedge \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} \quad (13)$$

- Une fonction de London [1] ou orbitale atomique invariante de jauge (OAIJ), s'exprime en fonction d'une orbitale atomique (OA) habituelle φ_t par :

$$\eta_t = \varphi_t \cdot \exp\left(\frac{-i.e}{\hbar.c} \cdot \mathbf{A}_t \cdot \mathbf{r}\right) \quad (14)$$

où A_t est le potentiel vecteur au centre portant l'OA φ_t et qui s'exprime par la relation (12) et \mathbf{r} un vecteur repérant l'électron à partir de l'origine des coordonnées.

Une OAIJ η_t est donc une OA usuelle modifiée par le facteur :

$$\omega_t = \exp\left(\frac{-i.e}{\hbar.c} .A_t.r\right) \quad (15)$$

appelé facteur de jauge qui dépend, par l'intermédiaire du potentiel vecteur A_t , du champ magnétique \mathbf{H} . Une OAIJ peut être considérée comme une OA approchée pour un électron dans un atome isolé en présence d'un champ magnétique uniforme.

II-3-OPERATEUR HAMILTONIEN EN PRESENCE DE CHAMP MAGNETIQUE :

En présence d'un champ magnétique \mathbf{H} décrit par le potentiel vecteur \mathbf{A} , l'opérateur monoélectronique \hat{T}_v associé à l'énergie cinétique d'un électron v dont la masse et la charge sont respectivement notées m et e , s'écrit :

$$\hat{T}_v = \frac{1}{2.m} \left(\hat{p} + \frac{e}{c} .\mathbf{A} \right)^2 \quad (16)$$

où c est la célérité de la lumière et \hat{p} l'opérateur associée à la quantité de mouvement de l'électron et qui s'exprime par :

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} .\nabla \quad (17)$$

où \hbar est la constante de Planck divisée par $2.\pi$.

En tenant compte de l'expression (17) et du fait que ∇ possède les propriétés de l'opérateur de dérivation, l'application de l'opérateur \hat{T} à une fonction f s'écrit :

$$\hat{T}_v .f = \frac{1}{2.m} \left\{ -\hbar^2 .\Delta + \frac{e^2}{c^2} .A^2 + \frac{e.\hbar}{c.i} .[(\nabla .\mathbf{A}) + 2.\mathbf{A}.\nabla] \right\} .f \quad (18)$$

en se plaçant dans la jauge de Coulomb ($\nabla.A = 0$), on aura :

$$\hat{T}_v.f = \frac{1}{2m} \left(-\hbar^2.\Delta + \frac{2.e.\hbar}{c.i}.A.\nabla + \frac{e^2}{c^2}.A^2 \right).f \quad (19)$$

et donc :

$$\hat{T}_v = \frac{1}{2.m} \left(-\hbar^2.\Delta + \frac{2.e.\hbar}{c.i}.A.\nabla + \frac{e^2}{c^2}.A^2 \right) \quad (20)$$

L'opérateur \hat{T}_v apparaît ainsi comme la somme de trois termes :

$$\begin{aligned} \hat{T}_v &= \hat{T}^{(0)} + \hat{T}^{(1)} + \hat{T}^{(2)} \\ \hat{T}^{(0)} &= \frac{\hbar^2}{2.m}.\Delta \\ \hat{T}^{(1)} &= \frac{e.\hbar}{m.c.i}.A.\nabla \\ \hat{T}^{(2)} &= \frac{e^2}{2.m.c^2}.A^2 \end{aligned} \quad (21)$$

L'opérateur hamiltonien \hat{H} total non relativiste d'un système ayant N électrons et M noyaux, en présence d'un champ magnétique s'exprime finalement par :

$$\hat{H} = \sum_v^N \hat{T}_v - \sum_v^N \sum_K^M \frac{z_K.e^2}{|R_k - r_v|} + \sum_{v>\mu}^N \frac{e^2}{|r_v - r_\mu|} + \sum_{L>K}^M \frac{Z_L.Z_K.e^2}{|R_L - R_K|} \quad (22)$$

où Z_J ($J = K, L$) est la charge nucléaire du noyau J, r_i ($i = v, \mu$) et R_J ($J = K, L$) sont les vecteurs repérant respectivement l'électron i et le noyau J à partir de l'origine des coordonnées et \hat{T}_v est l'opérateur associé à l'énergie cinétique de l'électron v et qui s'exprime par la relation (20).

II-4-EQUATION DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN [2, 7] EN PRESENCE DE CHAMP MAGNETIQUE SUR UNE BASE D'OAIJ :

La résolution de l'équation de Schrödinger décrivant les états stationnaires :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (23)$$

Permet d'obtenir la fonction d'onde ψ et l'énergie totale E du système étudié.

Dans l'approximation de Born –Oppenheimer [8], où les noyaux sont supposés fixes, le dernier terme de l'expression (22) est constant, soit :

$$\hat{V} = \sum_{L>K}^M \frac{Z_L Z_K e^2}{|R_L - R_K|} \quad (24)$$

en notant $h^c(\nu)$ l'hamiltonien de cœur qui s'écrit :

$$h^c(\nu) = \hat{T}_\nu - \sum_v^N \sum_K^M \frac{Z_K e^2}{|R_K - r_\nu|} \quad (25)$$

L'expression (22) s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_\nu^N h^c(\nu) + \sum_{\nu>\mu} \frac{e^2}{|r_\nu - r_\mu|} + \hat{V} \quad (26)$$

soit :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V} \quad (27)$$

La résolution de l'équation :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (28)$$

Permet d'obtenir l'énergie électronique E_e et la fonction d'onde polyélectronique ψ_e du système moléculaire étudié, pour une configuration nucléaire donnée. L'énergie totale sera alors :

$$E = E_e + \hat{V} \quad (29)$$

Du fait de la présence du terme de répulsion électronique dans l'hamiltonien \hat{H}_e , l'équation (28) ne peut être résolue rigoureusement dans la

plupart des cas. Moyennant certaines approximations, on peut cependant passer du problème polyélectronique à un problème monoélectronique. Ainsi, dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock [2-4], la fonction d'onde totale approchée Φ est prise sous forme d'un seul déterminant de Slater [3] construit sur les spinorbitales ($N=2m$) ϕ_k (OM) orthonormées.

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N}} \left| \phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_i \bar{\phi}_i \dots \phi_m \bar{\phi}_m \right| \quad (30)$$

L'énergie électronique approchée E_e calculée en utilisant cette fonction Φ est donnée par :

$$E_e = \langle \Phi | H_e | \Phi \rangle \quad (31)$$

développée, l'intégrale de la relation (31) conduit à :

$$E_e = \sum_k^m [2.h_{kk} + \sum_j (2.J_{kj} - K_{kj})] \quad (32)$$

dans cette expression h_{kk} , J_{kj} désignent respectivement les intégrales monoélectroniques de cœur, les intégrales biélectroniques coulombiennes et K_{kj} les intégrales biélectroniques d'échange. Ces diverses intégrales s'expriment par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} h_{kk} &= \langle \Phi_k(\nu) | h^c(\nu) | \Phi_k(\nu) \rangle \\ J_{kj} &= \langle \Phi_k(\nu) \Phi_k(\nu) | \frac{e^2}{|r_\nu - r_\mu|} | \Phi_j(\mu) \Phi_j(\mu) \rangle \\ K_{kj} &= \langle \Phi_k(\nu) \Phi_j(\nu) | \frac{e^2}{|r_\nu - r_\mu|} | \Phi_j(\mu) \Phi_k(\mu) \rangle \end{aligned} \quad (33)$$

Les meilleurs OM Φ_k sont obtenues en minimisant l'énergie E par rapport aux OM, en faisant intervenir les multiplicateurs de Lagrange α_{kl} afin de tenir compte de la contrainte d'orthonormalité des OM. La fonction $\Phi(\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N)$ à minimiser est alors telle que :

$$\Phi(\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N) = E_e(\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N) - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \alpha_{kl} \langle \phi_k | \phi_l \rangle \quad (34)$$

cette minimisation conduit aux équations de Hartree- Fock [2- 4] qui sont de la forme :

$$\hat{F}(v)\phi_k(v) = e_k\phi_k(v) \quad (35)$$

où l'opérateur monoélectronique de Fock $\hat{F}(v)$ s'exprime par :

$$\hat{F}(v) = \hat{h}^c(v) + \sum_j^{occ} (2.\hat{J}_j(v) - \hat{K}_j(v)) \quad (36)$$

dans cette expression, \hat{J}_j et \hat{K}_j sont respectivement l'opérateur de coulomb et l'opérateur d'échange. Ces opérateurs se définissent par leur action sur les OM Φ_k comme suit :

$$\hat{J}_j(v)\phi_k(v) = \left[\int \frac{e^2}{|r_v - r_\mu|} \phi_j(v)\phi_j(v) d\tau_v \right] \phi_k(v) \quad (37)$$

$$\hat{K}_j(v)\phi_k(v) = \left[\int \frac{e^2}{|r_v - r_\mu|} \phi_j(v)\phi_k(v) d\tau_v \right] \phi_j(\mu) \quad (38)$$

L'application de l'opérateur \hat{T}_v à une OAIJ η_t , et tenant compte des expressions (14) à (17), s'écrit :

$$\hat{T}_v.\eta_t = \frac{1}{2.m} \left(\frac{\hbar}{i}.\nabla + \frac{e}{c}.A \right)^2 .\eta_t = \frac{1}{2.m} \left\{ \left(\frac{\hbar}{i}.\nabla + \frac{e}{c}.A \right) \left[\left(\frac{\hbar}{i}.\nabla + \frac{e}{c}.A \right) .\eta_t \right] \right\} \quad (39)$$

Comme ∇ possède les mêmes propriétés que l'opérateur de dérivation, on a :

$$\left(\frac{\hbar}{i}.\nabla + \frac{e}{c}.A \right) .\eta_t = \omega_t \cdot \left(\frac{\hbar}{i}.\nabla.\varphi_t + \frac{e}{c}.(A - A_t).\varphi_t \right) \quad (40)$$

et

$$\hat{T}_v.\eta_t = \frac{1}{2.m} \left\{ \left(\frac{\hbar}{i}.\nabla + \frac{e}{c}.A \right) \left[\omega_t \cdot \left(\frac{\hbar}{i}.\nabla.\varphi_t + \frac{e}{c}.(A - A_t).\varphi_t \right) \right] \right\} \quad (41)$$

Si on choisit, pour l'étude du champ magnétique, une jauge de coulomb ($\nabla.A = 0$) et sachant que A_t est un vecteur constant, le développement de la relation (41) conduit à :

$$\hat{T}_v.\eta_t = \omega_t \cdot \left\{ \frac{-\hbar^2}{2.m} .\Delta - \frac{i.e.\hbar}{m.c} .(A - A_t).\nabla + \frac{e^2}{c^2} .(A - A_t)^2 \right\} .\varphi_t \quad (42)$$

on remarque que le terme de droite de l'expression (42) possède la forme générale d'une OAIJ, sauf que le facteur de jauge de ω_t est maintenant multiplié par un terme plus complexe.

Si chaque OM ϕ_k est développée, sous forme de combinaison linéaire, sur la base η_t de n OAIJ :

$$\phi_k = \sum_t^n C_{tk} \cdot \eta_t \quad (43)$$

Les équations de Hartree – Fock (35) prennent la forme matricielle :

$$FC_k = e_k SC_k \quad (44)$$

qui constituent les équations de Roothaan [6-7] où F et S représentent respectivement les matrices de Fock et des recouvrement dont les éléments F_{ts} et S_{ts} s'écrivent :

$$S_{ts} = \langle \eta_t^* | \eta_s \rangle \quad (45)$$

$$F_{ts} = \langle \omega_t \omega_s \varphi_t | \hat{T}_v | \varphi_s \rangle + \sum_v \sum_\mu P_{v\mu} - \left[(\eta_t^* \eta_s \eta_v^* \eta_\mu) - \frac{1}{2} (\eta_t^* \eta_v \eta_s^* \eta_\mu) \right] \quad (46)$$

où $P_{\nu\mu}$ sont les éléments de la matrice densité et qui s'expriment par :

$$P_{\mu\nu} = \sum_k^{occ} 2 \cdot C_{\nu k}^* C_{\mu k} \quad (47)$$

et

$$(\eta_t^* \eta_s \eta_v^* \eta_\mu) = \langle \eta_t^*(1) \eta_v^*(2) | \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} | \eta_s(1) \eta_\mu(2) \rangle \quad (48)$$

et l'énergie électronique totale donnée par :

$$E_e = \sum_k^{occ} \left[\langle \phi_k^* | h | \phi_k \rangle + e_k \right] \quad (49)$$

on notera qu'en présence de champ magnétique, les équations de Hartree –Fock gardent la même forme générale qu'en l'absence de champ, si ce n'est l'apparition des symboles de conjugaison (*) due au fait que les OA qui étaient réelles sont remplacées par les OAIJ qui ne le sont pas.

La résolution des équations (44) en vue de la détermination des OM Φ_k ne peut se faire directement car la matrice F contient les vecteurs propres C_k ; il ne s'agit pas là d'un problème aux valeurs propres. On utilise alors un procédé de résolution itératif qui, à partir d'un jeu de départ de fonctions permet de définir un opérateur que l'on utilise pour calculer un nouvel ensemble de fonctions et ce, jusqu'à la cohérence interne du système : c'est la méthode du champ autocohérent (Self Consiste Field : SCF).

II-5- CALCUL PRATIQUE DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE ET DE LA CONSTANTE D'ECRAN NUCLEAIRE :

Les composantes $\chi_{\alpha\beta}$ et $\sigma_{\alpha\beta}$ des tenseurs respectivement de la susceptibilité magnétique et de la constante d'écran nucléaire sont formellement définies en fonction de l'énergie électronique totale $E(\mathbf{H}, \mu)$ incluant l'interaction du moment magnétique μ avec le champ magnétique \mathbf{H} , pour un système moléculaire, par :

$$\chi_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E(H, \mu)}{\partial H_\alpha \partial H_\beta} \right)_0 \quad (50)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E(H, \mu)}{\partial \mu_\alpha \partial H_\beta} \right)_0 \quad (51)$$

L'énergie E étant une fonction du champ \mathbf{H} que l'on suppose appliqué suivant une direction α , son développement en série de Taylor au voisinage de zéro s'écrit :

$$E(H_\alpha) = E^{(0)} + \left(\frac{\partial E}{\partial H_\alpha} \right)_0 H_\alpha + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial H_\alpha^2} \right)_0 H_\alpha^2 + \dots \quad (52)$$

Il est possible d'autre part, en considérant le champ \mathbf{H} comme une perturbation, de développer $E(\mathbf{H})$ en série de perturbations comme suit :

$$E(H) = E^{(0)} + E^{(1)}.H + E^{(2)}.H^2 \quad (53)$$

où $E^{(0)}$ est l'énergie du système non perturbé.

Par identification des relations (52) et (53), on a :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial H_\alpha^2} \right)_0 \quad (54)$$

Compte tenu de la relation (50), on obtient, lorsque le champ magnétique est appliqué suivant une direction α :

$$\chi_{\alpha\alpha} = -E^{(2)} \quad (55)$$

L'énergie totale $E(H, \mu)$ inclut l'interaction des moments magnétiques nucléaires μ_k avec le champ magnétique H peut également être développée en série de Taylor en fonction de μ_k et H .

$$E(\mu_k, H) = E^{(0)} + H.E^{(1,0)} + \mu_k.E^{(0,1)} + \frac{1}{2}H^2.E^{(2,0)} + \mu_k.H.E^{(1,1)} + \dots \quad (56)$$

et la constante d'écran du noyau K s'identifie au terme du second ordre $E^{(1,1)}$. On a :

$$\sigma_k = E^{(1,1)} \quad (57)$$

l'évaluation de la susceptibilité magnétique ou de la constante d'écran nucléaire, suivant le cas, se déduit directement de la corrélation au second ordre de l'énergie électronique totale, que l'on détermine par la théorie des perturbations. Dans le cadre de Hartree – Fock cependant, cette théorie ne peut

s'appliquer directement du fait du « couplage » entre l'opérateur de Fock \hat{F} et le champ magnétique \mathbf{H} appliqué. On appelle méthode des perturbations couplée de Hartree – Fock (MHFC) [9-12] toute technique qui tient compte de ce couplage.

En MHFC, la matrice hamiltonien de Fock F , ainsi que les OM ϕ_k et les énergies e_k correspondantes sont développées suivant les divers ordres de perturbation :

$$\begin{aligned} F &= F^{(0)} + H.F^{(1)} + \frac{1}{2}H^2.F^{(2)} + \dots \\ \phi_k &= \phi_k^{(0)} + H.\phi_k^{(1)} + \frac{1}{2}H^2.\phi_k^{(2)} + \dots \\ e_k &= e_k^{(0)} + H.e_k^{(1)} + \frac{1}{2}H^2.e_k^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (58)$$

L'énergie totale étant donnée par la relation (49), celle de sa second ordre $E^{(2)}$ a pour expression [9]

$$E^{(2)} = \sum_k \left[2 \langle \phi_k^{(0)} | h^{(2)} \phi_k^{(0)} \rangle + \langle \phi_k^{(1)} | h^{(1)} \phi_k^{(0)} \rangle + \langle \phi_k^{(0)} | h^{(1)} \phi_k^{(1)} \rangle \right] \quad (59)$$

Les opérateurs de perturbation $F^{(1)}$ et $F^{(2)}$ ne sont connus qu'après résolution des équations perturbées.

Après séparation des divers ordres de perturbations l'équation du premier ordre s'écrit :

$$F^{(0)}\phi_k^{(1)} + F^{(1)}\phi_k^{(0)} = e_k^{(0)}\phi_k^{(1)} + e_k^{(1)}\phi_k^{(0)} \quad (60)$$

en expriment les fonctions $\phi_k^{(1)}$ sur la base des orbitales moléculaires non perturbées $\phi_p^{(0)}$ Comme suit :

$$\phi_k^{(1)} = \sum_P C_{PK}^{(1)} \phi_P^{(0)} \quad (61)$$

La résolution de l'équation (60) permet d'obtenir l'expression suivante des coefficients du premier ordre :

$$C_{PK}^{(1)} = \frac{-F_{PK}^{(1)}}{e_P^{(0)} - e_k^{(0)}} \quad (62)$$

Dans la méthode couplée, $F_{pk}^{(1)}$ dépend des $C_{pk}^{(1)}$. Ces derniers ne pourront être obtenus qu'après résolution du système d'équations suivant [9] :

$$\sum_j \sum_i \left\{ (ik|lj) - (ik|li) + (e_i^{(0)} - e_k^{(0)}) \delta_{jk} \cdot \delta_{il} \right\} C_{ij}^{(1)} = -h_{lk}^{(1)} \quad (63)$$

Les indices k et j portant sur les orbitales moléculaires occupées et les indices i et l sur l'ensembles des orbitales. La notation $(ik|lj)$ désigne :

$$(ik|lj) = \left\langle \phi_i^{(0)}(2) \phi_k^{(0)}(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_l^{(0)}(1) \phi_j^{(0)}(1) \right\rangle \quad (64)$$

La corrélation énergétique totale d'où se déduisent les susceptibilités magnétiques χ ou les constantes d'écran σ suivant le cas, a, en méthode couplée, l'expression suivante [9] :

$$E^{(2)} = 2 \sum_k \left\{ h_{kk}^{(2)} + \sum_l h_{kl}^{(1)} \cdot C_{kl}^{(1)} \right\} \quad (65)$$

II-6- CALCUL DES SUSCEPTIBILITES ET DES CONSTANTES D'ECRAN NUCLEAIRES PAR LA METHODE CSGT [13] :

II-6-a- densité de courant :

En physique classique, on définit le vecteur densité de courant j_0 comme le nombre ρ de porteurs de charges qui, par unité de volume et de temps, passent à travers une surface disposée perpendiculairement à la vitesse v de ces particules, soit :

$$j_0 = \rho \cdot v \quad (66)$$

On montre de plus que j_0 et ρ obéissent à la relation suivante « équation de continuité ».

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} j = 0 \quad (67)$$

L'équivalent quantique de l'équation (67) découle de l'équation de Schrödinger. En effet celle-ci s'écrit en représentations coordonnées, pour une particule de masse m dans un potentiel v , en absence de champ perturbateur, comme suit :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta - \hat{V}\right)\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi \quad (68)$$

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ étant l'opérateur associé à l'énergie totale de la particule.

Le complexe conjugué de cette équation s'écrit :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta - \hat{V}\right)\Psi^* = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi^* \quad (69)$$

Après multiplication de l'équation (68) par Ψ^* et de l'équation (69) par Ψ et en soustrayant ces équations, on obtient, après réarrangement :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*\Psi) - \frac{i\hbar}{2m}(\Psi^*\Delta\Psi - \Psi\Delta\Psi^*) = 0 \quad (70)$$

Comme:

$$(\Psi^*\Delta\Psi - \Psi\Delta\Psi^*) = \nabla(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) \quad (71)$$

L'équation (70) s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*\Psi) - \frac{i\hbar}{2m}\nabla(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) = 0 \quad (72)$$

et s'identifie par conséquent à l'équation (67), et où

$$\rho = \Psi^*\Psi \quad (73)$$

est la densité de probabilité de présence de la particule en un point r , à l'instant t et

$$j_0 = -\frac{i\hbar}{2m}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) \quad (74)$$

Est la densité de courant de probabilité, au point r , associé à la particule.

Comme d'autre part, on a :

$$i\hbar\nabla = -\hat{p}_0 \quad (75)$$

L'équation (74) s'écrit aussi :

$$j_0 = \frac{1}{2m} (\Psi^* \hat{p}_0 \Psi - \Psi \hat{p}_0 \Psi^*) \quad (76)$$

j_0 est une grandeur réelle puisque c'est une somme d'une fonction complexe et de sa fonction conjuguée.

En présence d'un champ magnétique \mathbf{H} décrit par le potentiel vecteur \mathbf{A} , l'opérateur associé à \hat{P}_0 l'impulsion de la particule devient :

$$\hat{P}_0 + \frac{e}{c} A \quad (77)$$

et j_0 devient dans ce cas :

$$j = \frac{1}{2m} \left[\Psi^* \left(\hat{P}_0 + \frac{e}{c} A \right) \Psi + \Psi \left(\hat{P}_0^* + \frac{e}{c} A \right) \Psi^* \right] \quad (78)$$

Comme : $\hat{P}_0^* = -\hat{P}_0$ et que $\Psi^* \Psi = \Psi \Psi^*$, l'équation (74) s'écrit alors, en présence d'un champ magnétique et après développement, comme suit :

$$j_0 = \frac{1}{2m} (\Psi^* \hat{P}_0 \Psi - \Psi \hat{P}_0 \Psi^*) + \frac{e}{mc} A \Psi^* \Psi \quad (79)$$

II-6-b- Susceptibilité magnétique et constante d'écran nucléaire :

En présence de champ magnétique \mathbf{H} , la densité de courant \mathbf{j} , tout comme les autres observables, peut être développée en série de perturbation comme suit :

$$j_0(H) = j^{(0)} + j^{(1)}H + \dots \quad (80)$$

$j^{(0)}$ étant la densité de courant du système non perturbé (noté j_0 précédemment).

On montre [14] que la susceptibilité magnétique χ d'un système moléculaire et la constante d'écran σ_k d'un noyau k donné, sont reliées à la correction au premier ordre $j^{(1)}$ de la densité de courant \mathbf{j} par :

$$\chi = \frac{1}{2.H.c} \int [r_i \wedge j^{(1)}(r_i)] dr_i \quad (81)$$

$$\sigma_k = \frac{1}{H.c} \int \left[r_k \wedge j^{(1)}(r_k) \cdot \frac{1}{r_N^3} \right] dr_k \quad (82)$$

où c est la célérité de la lumière, r_i et r_k sont les vecteurs repérant respectivement le centre de l'OA portant l'électron i , et le noyau k de moment magnétique μ_k , à partir de l'origine des coordonnées.

Dans le cadre de la MHFC [9-11] décrite précédemment, la correction au premier ordre $j^{(1)}$ est donnée par [9] :

$$j^{(1)} = -\frac{-2.e}{m} \cdot \sum_i^{occ} (\phi_i^{(0)*} \hat{p} \phi_i^{(1)} + \phi_i^{(1)*} \hat{p} \phi_i^{(0)}) - \frac{e^2}{m.c} A \cdot \rho^{(0)}(r) \quad (83)$$

où $\phi_i^{(0)}$ sont les OM du système non perturbé et $\phi_i^{(1)}$ leurs corrections au premier ordre qui s'expriment par les équations (61) et (63) précédentes et $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ est la densité de présence en absence de champ, de la particule au point r . l'évaluation de $\mathbf{j}^{(1)}$, et donc de la susceptibilité χ et de la constante d'écran σ , en méthode MHFC, est invariante de jauge, lorsque la base de fonctions utilisée est complète (de dimension infinie) : ce qui, dans la pratique n'est pas possible.

Dans le cas de l'utilisation d'une base limitée de fonctions et afin de restaurer l'invariance des diverses observables (χ et σ) par rapport à un changement d'origine des coordonnées, qui transforme le potentiel vecteur $A_0 = \frac{1}{2} H \wedge r_0$ en $A = \frac{1}{2} H \wedge r$, on montre [13-15] qu'il est possible d'opérer une transformation de jauge propre à chaque point de l'espace. Cela peut être réalisé en introduisant, dans l'expression du potentiel vecteur A , une fonction $\mathbf{d}(\mathbf{r})$ qui pondère tout déplacement de l'origine de la jauge des potentiels, de sorte que A s'exprime par :

$$A = \frac{1}{2} H \wedge [r - r_0 - d(r)] \quad (84)$$

En d'autre termes, étant donné un point de l'espace repéré par un vecteur \mathbf{r}_0 par rapport au trièdre moléculaire de référence, la densité de courant \mathbf{j} en ce point et donc de sa correction au premier ordre $\mathbf{j}^{(1)}$ sont définies par

rapport à un point \mathbf{r} différent de l'origine des coordonnées, et qui varie avec la position \mathbf{r}_0 pour un point fixe définie par \mathbf{r}' par rapport au trièdre moléculaire, \mathbf{r} et \mathbf{r}' sont liés par :

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{d}(\mathbf{r}) \quad (85)$$

où $\mathbf{d}(\mathbf{r})$ est une fonction vectorielle de déplacement de la position \mathbf{r} . Ainsi, chaque point \mathbf{r} possède autour de \mathbf{r}' sa propre origine pour la détermination de la densité de courant en \mathbf{r} . L'origine de cette densité de courant varie de façon continu avec \mathbf{r} . On a ainsi un ensemble continu de transformations de jauge : c'est le principe de la méthode dite du Continuous Set of Gauge Transformations (CSGT) [13-15].

La forme de $\mathbf{d}(\mathbf{r})$ est choisie empiriquement, la principale contrainte physique que la fonction $\mathbf{d}(\mathbf{r})$ doit respecter est la symétrie de la densité de courant. Keith et Bader [13] ont proposé l'expression empirique suivante :

$$d(r) = r - \sum_k (r - R_k) \cdot e^{-\alpha_k (r - R_k)^4} \quad (86)$$

Où \mathbf{R}_k est le vecteur qui repère le noyau k et α_k un paramètre empirique devant avoir généralement la même valeur pour tout les noyaux k symétriquement équivalents.

La fonction $\mathbf{d}(\mathbf{r})$ prend une valeur déterminée pour chaque point de l'espace repéré par le vecteur \mathbf{r} . compte tenu de l'expression (84) et en supposant le champ H appliqué suivant la direction x , l'expression (83) donnant la correction au premier ordre de la densité de courant, s'écrit, en méthode CSGT, comme suit [13-15] :

$$j^{(1)}(r) = \frac{1}{c} \sum H \cdot [\Phi_i^{(0)*} \hat{P} \Phi_i^{(1)Lx} + \Phi_i^{(1)Lx*} \hat{P} \Phi_i^{(0)} - d_y(r) \cdot (\Phi_i^{(0)*} \hat{P} \Phi_i^{(1)Pz} + \Phi_i^{(1)Pz*} \hat{P} \Phi_i^{(0)}) + d_z(r) \cdot (\Phi_i^{(0)*} \hat{P} \Phi_i^{(1)Py} + \Phi_i^{(1)Py*} \hat{P} \Phi_i^{(0)})] - H \cdot (r - d(r)) \cdot \rho^{(0)}(r) \quad (87)$$

Dans cette expression, les lettres L et P apparaissant en exposant, se rapportent aux opérateurs associés au moment angulaire et à l'impulsion respectivement. Les fonctions $\Phi_i^{(1)L}$ et $\Phi_i^{(1)P}$ sont les corrections au premier ordre de perturbation des OM ϕ du système en présence de champ magnétique et s'expriment par :

$$\phi_i^{(1)L} = \sum_i C_{ii}^{(1)L} \cdot \phi_i^{(0)} \quad \text{et} \quad \phi_i^{(1)P} = \sum_i C_{ii}^{(1)P} \cdot \phi_i^{(0)} \quad (88)$$

Les expressions des coefficients $C_{ii}^{(1)}$ de ces OM $\phi_i^{(1)}$ sont obtenues en résolvant le système d'équations couplée (63) avec :

$$\text{Pour } C_{ii}^{(1)L} : \quad h_{IK}^{(1)} = \frac{-i\hbar}{2.m.c} (r \wedge \nabla) \quad (89)$$

$$\text{et pour } C_{ii}^{(1)P} : \quad h_{IK}^{(1)} = \frac{-i\hbar}{2.m.c} \cdot \nabla \quad (90)$$

En méthode CSGT, on a ainsi à résoudre un ensemble de six systèmes d'équations : trois pour les composantes de l'opérateur \hat{L} associé au moment angulaire pour obtenir $\Phi_i^{(1)L_x}$, $\Phi_i^{(1)L_y}$, $\Phi_i^{(1)L_z}$; et trois pour les composantes de l'opérateur \hat{P} associé à l'impulsion pour obtenir $\Phi_i^{(1)P_x}$, $\Phi_i^{(1)P_y}$, $\Phi_i^{(1)P_z}$.

La susceptibilité magnétique χ et la constante d'écran nucléaire σ données par les expressions (81) et (82) respectivement, sont ensuite calculées selon le schéma d'intégration numérique proposé par Becke [16].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - F. London, J.Phys.Radium, **8**, 397 (1937).
- [2] - D.R.Hartree, Proc.Comb.Phil.Soc., **24**, 89 (1928).
- [3] - J.C.Slater, Phys. Rev., **34**, 1293 (1929); **38**, 38 (1931).
- [4] - V.Fock, Zeitz. Physik, **61**, 126 (1930).
- [5] - J.C.Slater, Phys. Rev., **35**, 210 (1930).
- [6] - C.C.J. Roothaan, Rev.Mod. Phys., **23**, 69 (1951).
- [7] - G.G.Hall, Proc. Roy. Soc. (London), **A205**, 541 (1951).
- [8] - M. Born,J.R. Oppenheimer, Ann. Phys.,**84**, 457 (1927).
- [9] - R.M.Stevens, R.M.Pitzer et W.N. Lipscomb, J. Chem. PHYS,
38, 550, (1963).
- [10] - W.N. Lipscomb,Adv. Magn. Reson., **2**,137 (1966).
- [11] - W.R.Bley, Mol.Phys., **16**, 303 (1969); **20**, 491 (1971).
- [12] - R.Ditchfield, Mol.Phys., **27**, 789 (1974).
- [13] - T.A.Keith and R.F.W.Bader, Chem.Phys.Lett., **210**, 1 (1993).
- [14] - C.J. Jameson and A. D.Buckingham, J. Chem. Phys .,**73** , 5684
(1980).
- [15] - J.R.Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith and M.J.Frisch, J.
Chem. Phys., **104**, 14 (1996).
- [16] - A.D. Becke, J. Chem. Phys., **88**, 2547 (1988).

I.- Aspects structural et énergétique des complexes étudiés

La liaison hydrogène intervient lorsqu'un atome d'hydrogène est fortement attiré simultanément par deux atomes, de sorte qu'il est possible de considérer qu'il s'établit une liaison entre ces derniers. Typiquement, cette situation se produit lorsqu'un atome d'hydrogène de charge partielle positive se trouve entre deux atomes portant des charges partielles négatives : la force d'une liaison hydrogène est, en grande partie (90%), d'origine électrostatique. Un ensemble de molécules ainsi liées par liaisons hydrogène forment un complexe (encore appelé agrégat ou cluster).

Les structures des agrégats (H₂O)_n et (HF)_n peuvent se présenter sous diverses formes géométriques allant de la forme dite linéaire (en chaîne) à la forme cyclique et ont fait l'objet d'intenses études expérimentales et théoriques [1-8]. Nous nous sommes proposés, dans un premier temps, de déterminer les structures géométriques théoriquement probables de ces clusters en nous limitant aux valeurs de n variant de 1 à 5. Nous avons, pour cela, procédé à des optimisations de géométries au niveau MP2 [9] utilisant la base 6-311++G** : le but, dans cette première partie de notre travail, n'est pas tant une étude systématique de ces structures mais l'identification de la structure la plus stable de chacun des clusters étudiés. Aussi avons-nous fixé cette stabilité sur le seul critère énergétique (c'est, en quelque sorte, une stabilité verticale). Les structures optimales ainsi obtenues et leurs énergies totales respectives sont présentées dans les figures I-a à I-e et II-a à II-e pour les clusters (H₂O)_n et (HF)_n respectivement. Les autres structures probables de ces clusters sont présentées en annexe B. Nous constatons que les formes cycliques des complexes s'avèrent d'énergies les plus basses. Les paramètres géométriques obtenus à l'optimisation des différentes structures retenues sont rassemblés dans les tableaux I-1 à I-5 pour les complexes de HF et dans les tableaux II-1 à II-5 pour ceux de H₂O.

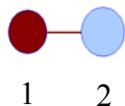
Géométries : clusters de HF :**I1-Le monomère de HF :**

Fig. I-a
Symétrie C_{∞v}
E = -100.2789 ua

I2-Le dimère de HF :

Fig. I-b
Symétrie C_s
E = -200.5639 ua

I1- Le monomère de HF :

Tableau I-1 :

Liaison	Longueur (Å)	Autres (Å)
1-2	0.9166	0.918 ^(a) 0.925 ^(b) 0.920 ^(c)

^(a) = référence [10]

^(b) = référence [11]

^(c) = référence [12]

I2- Le dimère de HF :

Tableau I-2 :

Liaison	Longueur (Å)	Autres	Angle	Valeur (degré)
1-2	0.9194		3-1-2	0.0896
1-3	1.9550	1.87 ^(a)	4-3-1	0.0082
3-4	0.9179			

^(a) = référence [13]

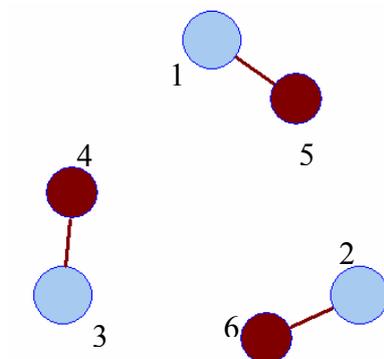
I3-Le trimère de HF :

Fig. I-c
Symétrie C_{3h}
E = -300.8592 ua

Tableau I-3:

Liaison	Longueur (Å)	Angle	valeur (degré)
1-5	0.9291	1-4-3	121.67
5-2	1.8640	4-3-6	118.33

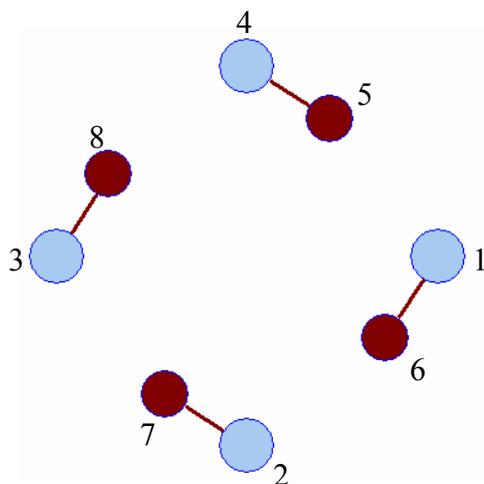
I4-Le tétramère de HF :

Fig.I-d
Symétrie C_{4h}
E = - 401.1572 ua

Tableau I-4:

Liaison	Longueur (Å)	Angle	Valeur (degré)
1-6	0.9371	2-1-4	90.00
6-2	1.6809	2-6-1	179.23

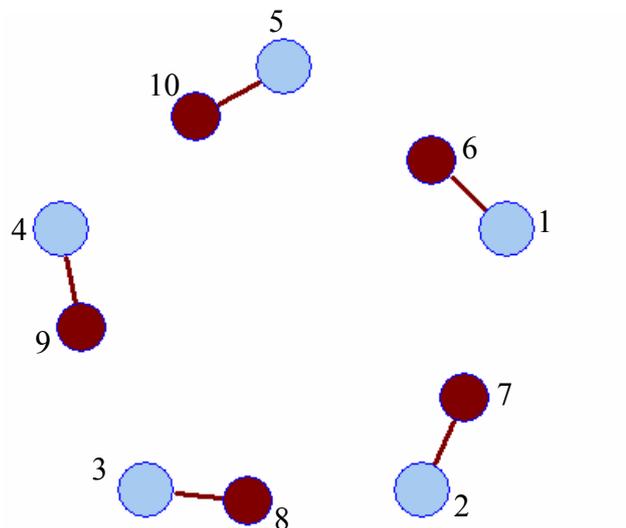
I5-Le pentamère de HF :

Fig. I-e
Symétrie C_{5h}
E = -501.4521 ua

Tableau I-5:

Liaison	Longueur (Å)	Angle	Valeur (degré)
1-6	0.9406	1-2-3	108.00
6-5	1.61669	1-7-2	170.66

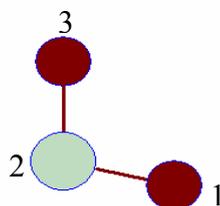
Les clusters de H_2O :**II1- Le monomère d'eau :**

Fig. II-a
Symétrie C_{2v}
 $E_{MP2} = -76.2749$ ua

Tableau II-1 :

Liaison	Longueur (Å)	Autres	Angle	Valeur (degré)	Autres
1-2	0.959	0.957 ^(a) 0.963 ^(c)	1-2-3	103.5	104.5 ^{(a), (c)} 103.9 ^(b) 104.3 ^(d)

^(a) = reference [14]

^(b) = reference [15]

^(d) = reference [16]

^(c) = reference [17]

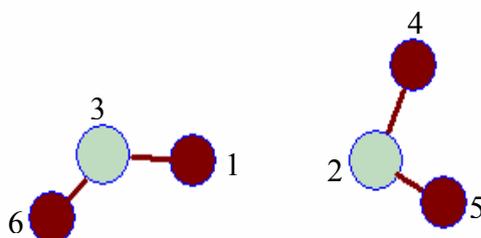
II2-Le dimère d'eau :

Fig.II-b :
Symétrie C_1

Tableau II-2 :

$E_{MP2} = -152.5595$ ua

liaison	Longueur (Å)	Autres	Angle	Valeur (degré)
1-2	1.950		3-1-2	177.11
1-3	0.965	0.973 ^(a)	4-2-1	117.17
2-4	0.961	0.973	5-2-1	116.46
2-5	0.961	0.973	6-3-1	103.51
3-6	0.959	0.973	4-2-1-3	76.75
2-3	2.915	2.917 ^(a)	5-2-1-4	-124.04
			6-3-1-2	165.80

^(a) référence [18]

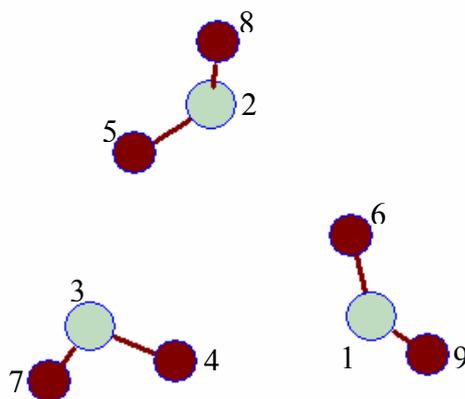
II3-Le trimère d'eau (H_2O) :

Fig. II-c :
Cyclique symétrie C_1
E = -228.8530 ua

Tableau II-3 :

liaison	Longueur (Å)	Angle	Valeur (degré)
1-4	1.9190	9-1-6	104.86
4-3	0.9706	7-3-4	104.82
3-5	1.9179		
5-2	0.9707		
2-6	1.9488		
6-1	0.9700		
1-9	0.9590		
3-7	0.9593		
2-8	0.9590		

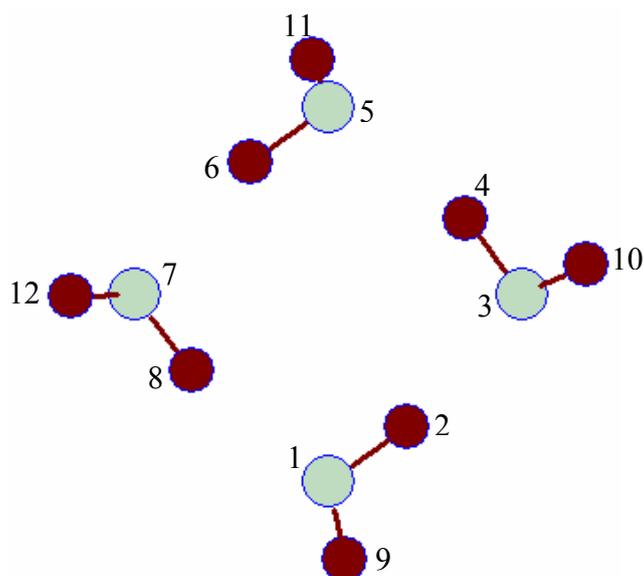
II4-Le tétramère d'eau :

Fig. II-d :
Cyclique symétrie C_1
E = -305.1495 ua

Tableau II-4 :

Liaison	Longueur (Å)	Angle	Valeur (degré)
1-2	0.9770	10-3-4	104.83
2-3	1.7907	9-1-2	104.91
3-4	0.9770	8-7-12	104.66
4-5	1.7907	11-5-6	104.83
5-6	0.9770	3-1-7	90.29
6-7	1.7907	1-3-5	89.75
7-8	0.9770	3-5-7	89.75
8-1	1.7905	5-7-1	90.25
1-9	0.9594	3-2-1	165.34
3-10	0.9594	1-8-7	166.03
5-11	0.9594	7-6-5	165.34
7-12	0.9594	3-4-5	165.43

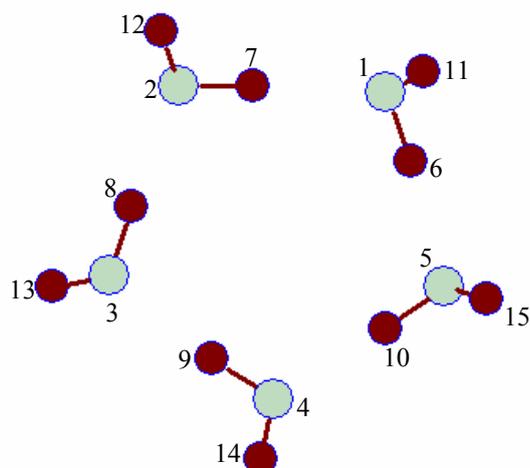
II5-Le pentamère d'eau :

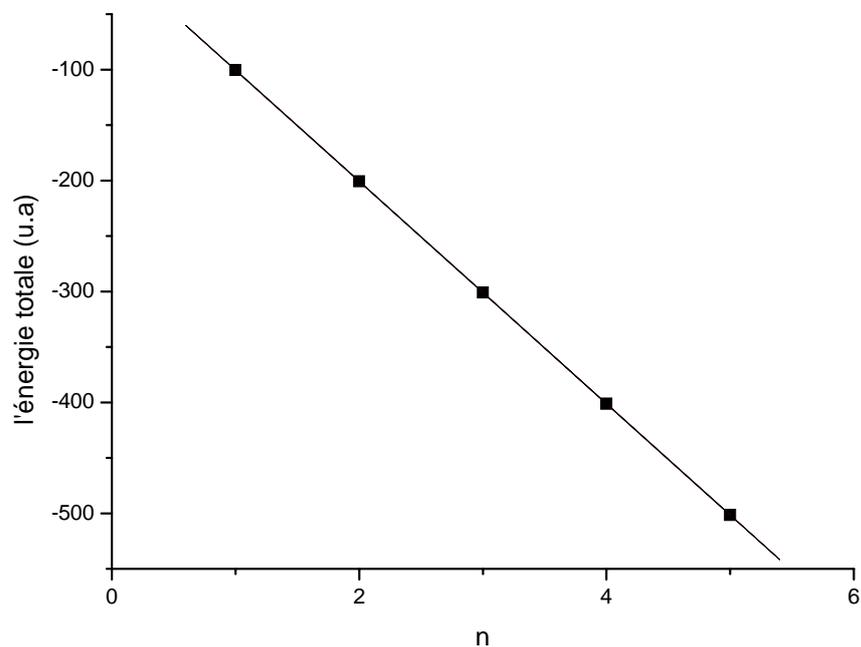
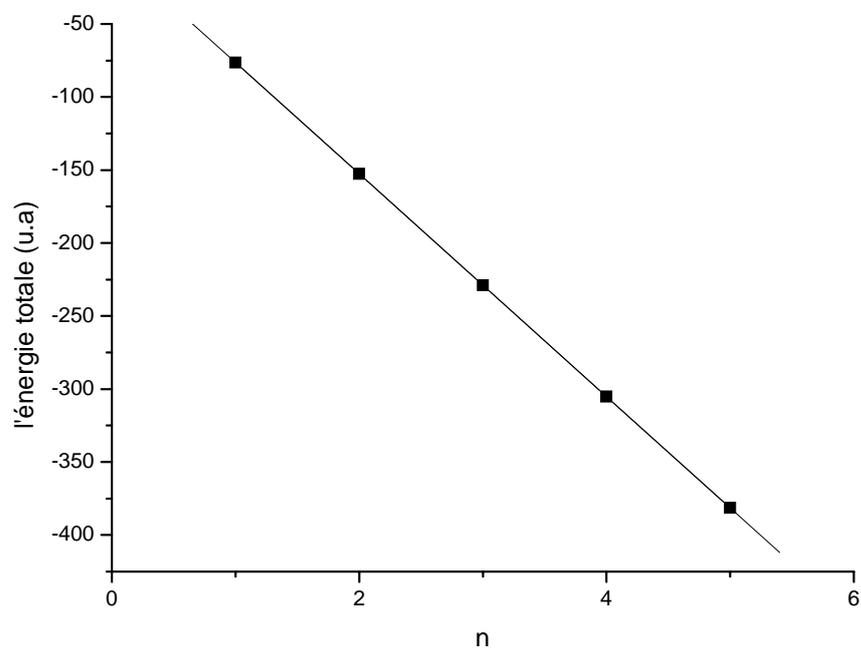
Fig. II-e :
Cyclique symétrie C_1
 $E = -381.4406$ ua

Tableau II-5 :

Liaison	Longueur (Å)	Angle	Valeur (degré)
1-6	0.9782	4-5-1	108.00
6-5	1.7607	2-3-4	108.00
5-10	0.9792	3-4-5	108.00
10-4	1.7571	5-1-2	108.00
4-9	0.9793	1-7-2	176.12
9-3	1.7577	2-8-3	175.88
3-8	0.9493	3-9-4	176.17
8-2	1.7576	4-10-5	176.37
2-7	0.9791	1-6-5	173.09
7-1	1.7576	13-3-8	107.01
1-11	0.9593	9-4-14	106.86
5-15	0.9593	15-5-10	107.22
4-14	0.9597	12-2-7	106.95
3-13	0.9596	11-1-6	107.35
2-12	0.9597		

L'analyse des résultats présentés dans les tableaux I et II rassemblant les valeurs des paramètres géométriques des différents clusters étudiés, nous permet de dégager les remarques suivantes :

- nos valeurs calculées au niveau MP2 des longueurs de liaisons et des angles de valence sont en accord avec les valeurs expérimentales disponibles et celles calculées au moyen d'autres méthodes théoriques.
- La formation de la liaison hydrogène provoque un léger allongement de la liaison entre atomes du monomère, par rapport à la valeur de cette grandeur avant la formation du cluster.
- Les formes cycles sont les plus privilégiées pour l'ensemble des clusters : chacune des molécules mère joue ainsi le rôle, à la fois, de donneur et d'accepteur de proton : le nombre de liaisons hydrogène dans ces formes géométriques étant, dans chaque cas, égal à n . On note également que les longueurs de liaisons H-F et H-O augmentent lorsque le nombre n de monomères augmente allant de la valeur 0.9166 et 0.9595 Å respectivement dans les monomères HF et H₂O aux valeurs égales à 0.9406 et 0.9782 Å dans les polymères respectifs de ces deux composés. La même constatation est à relever concernant les distances O-O et F-F. Les longueurs des liaisons hydrogène H---F et H---O, par contre, diminuent avec l'augmentation de n : ce qui aura pour conséquence l'augmentation des énergies de liaison dans ces clusters. Les angles formés par les monomères, quant à eux, ne semblent pas suivre une évolution régulière.
- Les énergies totales des agrégats étudiés diminuent en valeurs algébriques lorsque le nombre n de monomères augmente. Cette variation suit, ainsi que le montrent les courbes des figures I et II, une loi linéaire. L'énergie totale par liaison hydrogène est, en moyenne, approximativement égale à -100.1738 ua dans les cluster HF et à - 76,2848 ua pour ceux de H₂O : ces valeurs avoisinent celles des monomères respectifs.

Figure I :**Energies totales des clusters $(HF)_n$ en fonction de n :****Figure II :****Energies des clusters $(H_2O)_n$ en fonction de n :**

II.- Détermination des grandeurs magnétiques :

La modélisation du magnétisme moléculaire au niveau *ab initio* demeure encore un sujet d'intérêt tant du point de vue méthodologique que de celui de ses nombreuses applications. En effet, les calculs précis des grandeurs magnétiques ou une description exacte des états de spin d'énergie minimale requiert un traitement rigoureux de la corrélation électronique et, par conséquent, l'emploi de méthodes post-Hartree-Fock ou l'utilisation de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [19]. La résonance magnétique nucléaire est un des outils de base, en particulier, pour la détection et la caractérisation des liaisons hydrogène. Les grandeurs magnétiques les plus utilisées pour cela sont les constantes d'écran des noyaux d'atomes d'hydrogène engagés dans la liaison hydrogène.

La modélisation et la compréhension des effets de l'environnement sur les grandeurs magnétiques d'un système moléculaire a fait l'objet de nombreuses approches théoriques allant de l'approche combinant la dynamique moléculaire utilisant les potentiels classiques *ab initio* à l'approche dite de la supermolécule où l'ensemble des molécules voisines sont explicitement incluses dans les calculs [20-23]. Nous nous proposons de présenter, dans cette partie de notre travail, nos résultats de calculs MP2 [9] et DFT utilisant les fonctionnelles B3LYP [24] et PW91 [25], des grandeurs magnétiques de clusters $(HF)_n$ et $(H_2O)_n$ ($n = 1-5$) dans les seules configurations d'énergie la plus basse déterminées dans le paragraphe précédent, pour chaque complexe. Nous utilisons pour cela les techniques GIAO [26] et CSGT [27] décrites dans le chapitre précédent et la base 6-311++G**. Le niveau théorique utilisé et la diversité des méthodes de calcul mises en œuvre pourraient ainsi nous permettre des calculs suffisamment rigoureux des grandeurs magnétiques caractérisant les différents systèmes étudiés et la comparaison des résultats fournis par les différentes méthodes. Tous nos calculs ont été réalisés au moyen de la chaîne de programmes Gaussian 2003 [28], en adoptant le modèle de la supermolécule pour chaque cluster étudié. Dans les tableaux IIIa et IIIb sont présentées nos valeurs des susceptibilités magnétiques calculées au niveau DFT

dans ses options B3LYP et PW91, respectivement pour les complexes (HF)_n et (H₂O)_n, au moyen de la technique CSGT.

**Susceptibilités moyennes et anisotropies magnétiques en fonction de n
(Technique CSGT) en (ppm)**

Tableau III-a - : Complexes (HF)_n :

n	χ		$\Delta\chi$	
	B3LYP	PW91	B3LYP	PW91
1	-9.86	-9.77	0.39	0.37
2	-19.95	-19.77	0.58	0.55
3	-30.94	-30.71	1.10	0.99
4	-41.39	-41.08	1.82	1.68
5	-52.26	-51.88	1.86	1.71

Tableau III-b - : Complexes (H₂O)_n :

n	χ		$\Delta\chi$	
	B3LYP	PW91	B3LYP	PW91
1	-12.56	-12.46	1.23	1.17
2	-25.31	-25.11	2.00	1.99
3	-36.78	-36.55	4.38	4.24
4	-49.35	-49.03	3.96	3.83
5	-61.87	-61.38	4.52	4.38

Par les deux fonctionnelles de la DFT, tous les systèmes étudiés sont prévus diamagnétiques. Les valeurs des propriétés magnétiques ainsi trouvées montrent que susceptibilités et anisotropies obtenues avec la fonctionnelle PW91 sont légèrement inférieures à celles obtenues au moyen de la fonctionnelle B3LYP. On constate que ces grandeurs augmentent linéairement avec le nombre n de monomères, ainsi que le montrent les courbes des figures 1 à 5. Comme nous le constatons, les courbes $\chi = f(n)$ obéissent à l'équation $y = ax + b$: le coefficient de corrélation valant 0,999 dans chaque cas. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine b et de la pente a des droites obtenues, par contre, varient d'un type de cluster à l'autre : ces valeurs étant : $a = -10,625$ et $b = 0,995$ dans le cas des clusters $(HF)_n$ alors que ces paramètres valent respectivement $-12,268$ et $-0,370$ dans le cas des clusters $(H_2O)_n$. De plus, ces paramètres diffèrent d'une fonctionnelle à l'autre : on ne peut donc présager d'une loi générale de variation des susceptibilités des clusters en fonction du nombre n de monomères que ces derniers contiennent, si ce n'est que cette loi est linéaire.

Evolution des susceptibilités magnétiques moyennes en fonction de n :

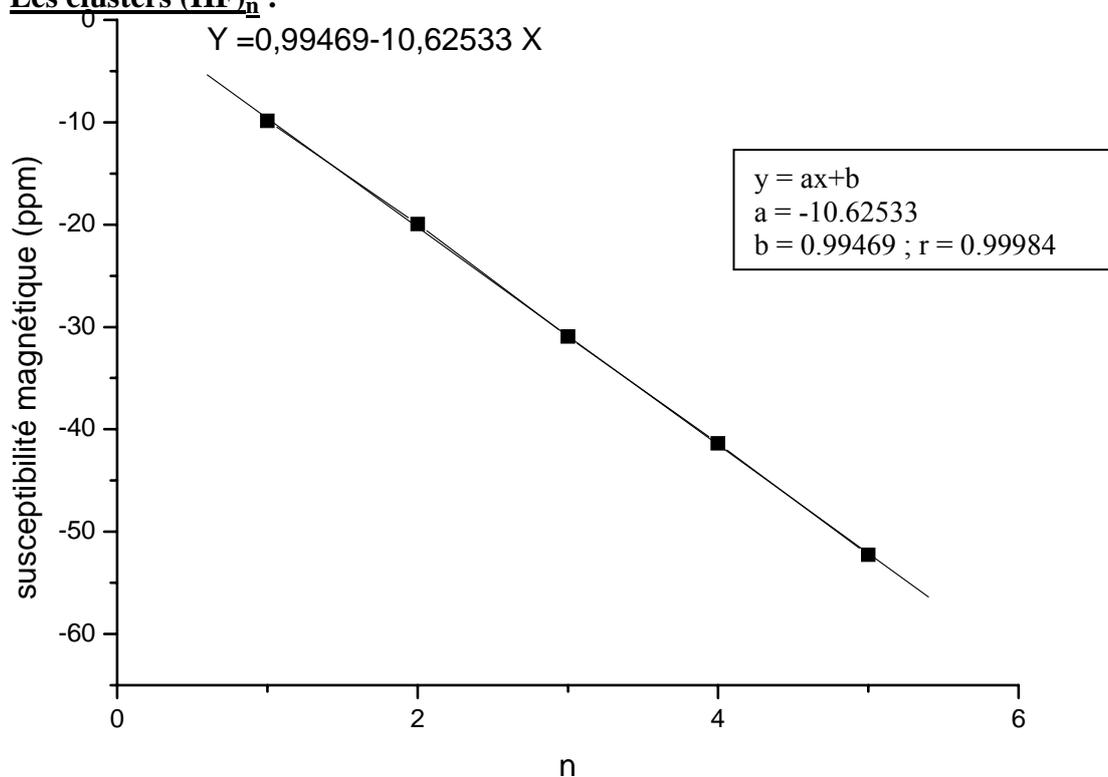
1) Les clusters $(HF)_n$:

Fig 1. En méthode B3LYP

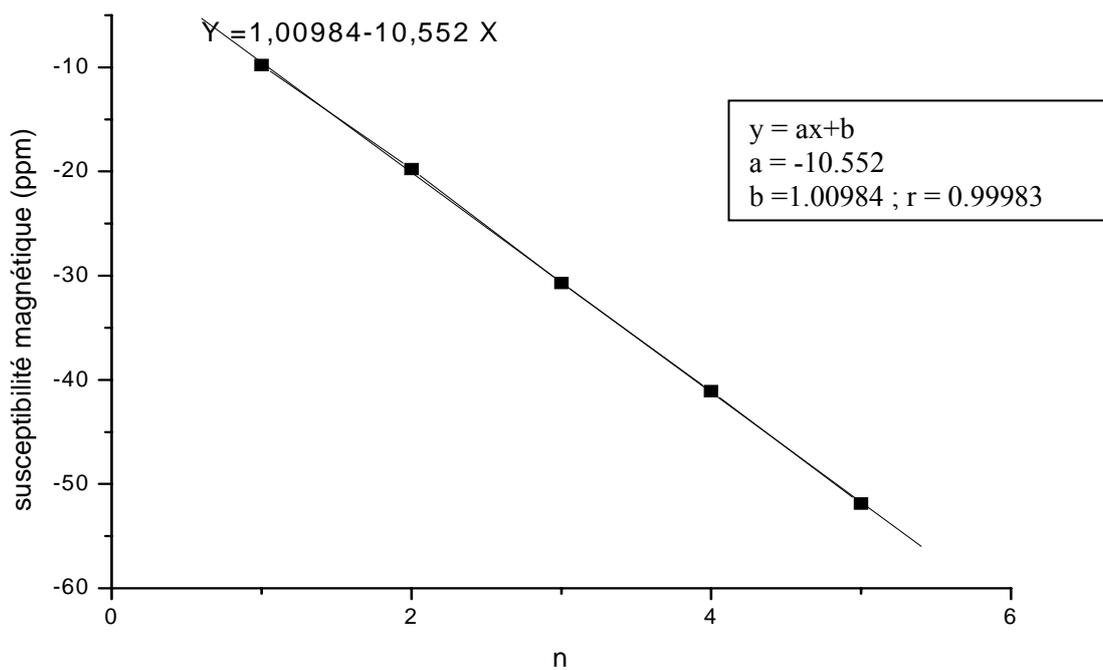


Fig 2. En méthode PW91

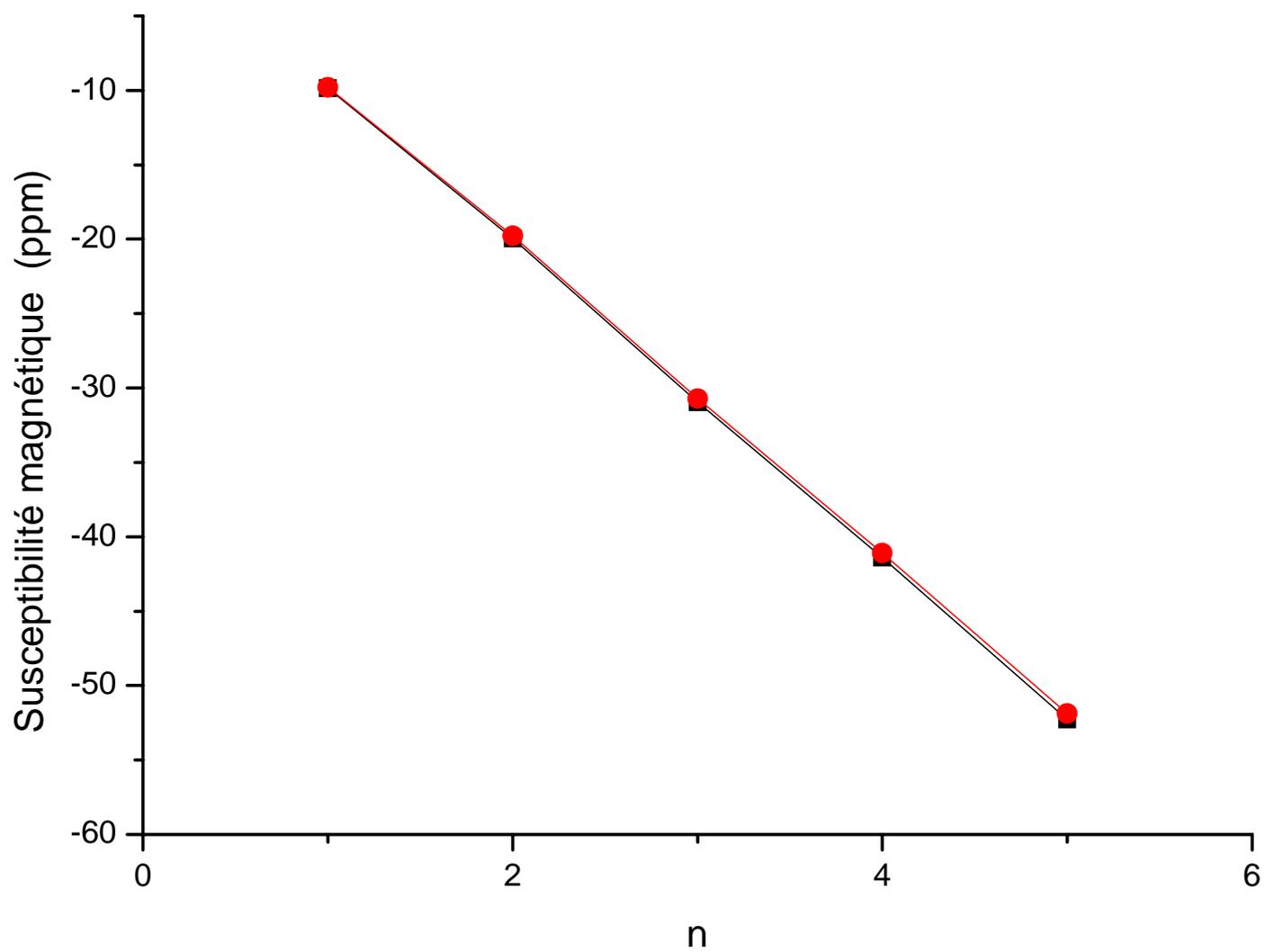


Fig3. Susceptibilités magnétiques moyennes (clusters de HF) en fonction de n en (B3LYP et PW91).

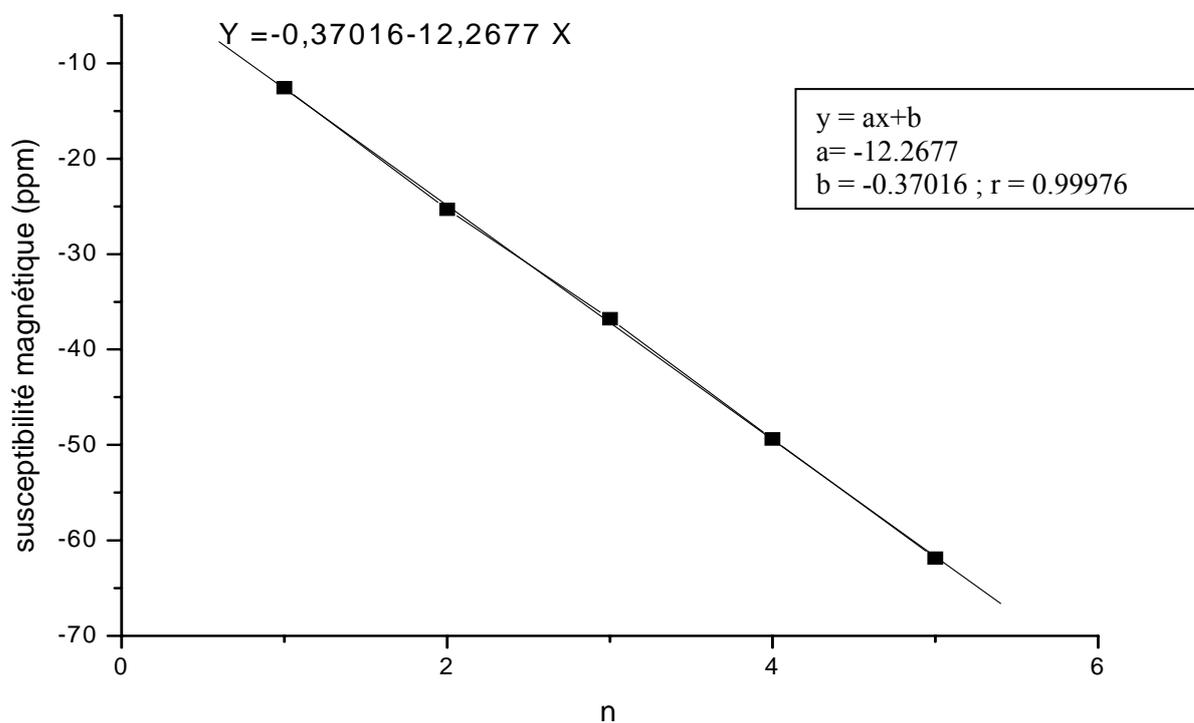
2) Les clusters $(H_2O)_n$:

Fig 4. En méthode B3LYP

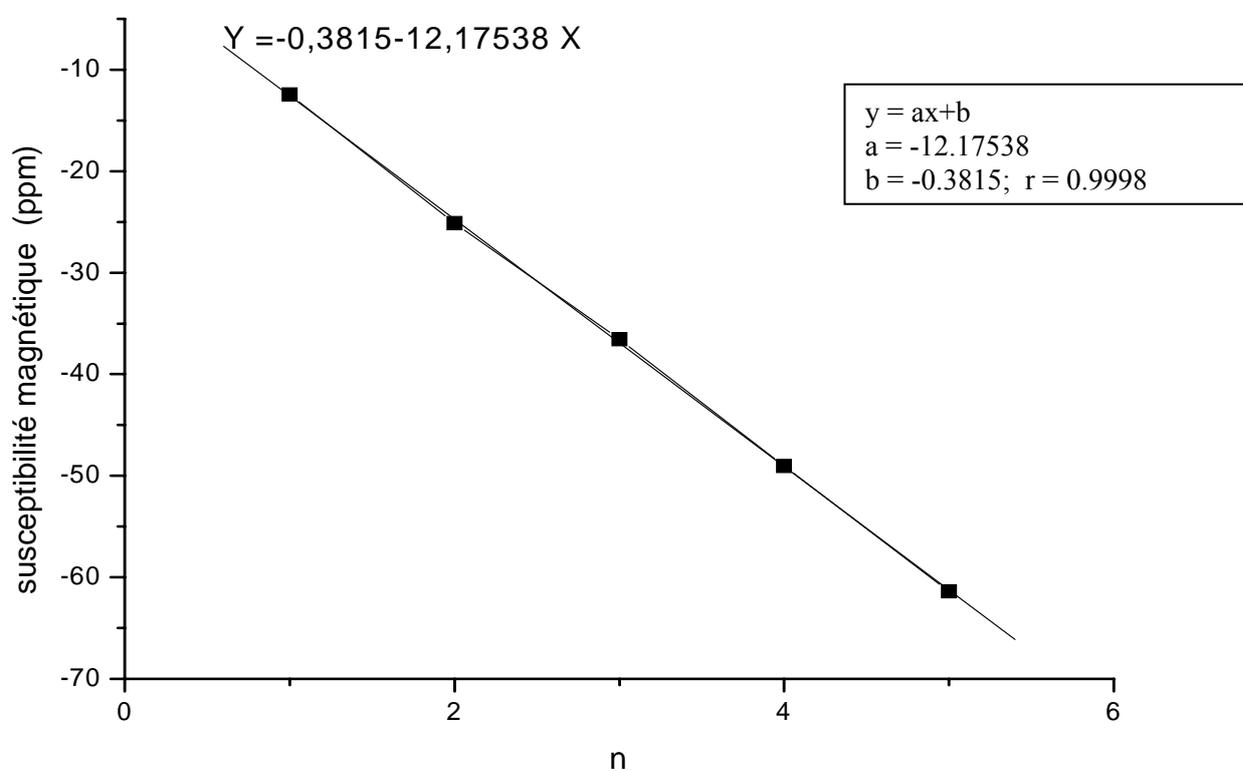


Fig 5. En méthode PW91

La nécessité de la prise en compte des effets de corrélation et l'utilisation d'une base de fonctions suffisamment étendue en vue du calcul des grandeurs magnétiques du second ordre a été mise en évidence par plusieurs auteurs, notamment pour des molécules isolées [29-30]. Ainsi que nous l'avons signalé précédemment, la base 6-311++G**, de taille suffisamment grande, et l'utilisation des méthodes théoriques, à savoir les méthodes MP2 et DFT qui, toutes deux prennent en compte la corrélation électronique constituent des critères suffisants pour pouvoir affirmer la fiabilité de l'évaluation théorique des constantes d'écran des noyaux des agrégats auxquels nous nous intéressons dans ce travail. Nous nous sommes attachés, pour cela, aux constantes des noyaux des seuls atomes engagés dans les différentes liaisons hydrogène, en particulier dans les dimères, et dont les valeurs déterminées avec les différentes méthodes et techniques de calculs actuellement disponibles sont rassemblées dans les tableaux IV-a et IV-b pour les clusters $(HF)_n$ et $(H_2O)_n$ respectivement : les valeurs des constantes d'écran et de leurs composantes des autres noyaux de ces clusters sont présentées dans l'annexe C.

Tableau IV-a : Constantes d'écran (ppm) des noyaux des clusters (HF)_n (n=1-5)

Méthodes Composés	GIAO			CSGT		(1)	
		MP2	B3LYP	PW91	B3LYP		PW91
HF	H	29.9674	30.4567	30.3482	31.1690	31.0278	29.32 ^(a) 28.48 ^(a)
	F	424.5112	410.6192	411.8315	395.8597	397.9124	29.2± 0.5 ^(b)
(HF) ₂	H	28.8690	29.3450	29.2516	30.6815	30.5449	26.34 ^(a)
	F	423.5070	409.9002	411.3051	399.42	401.5121	
(HF) ₃	H	26.9838	27.2814	27.2234	28.3677	28.2795	
	F	411.9020	392.50	394.7752	387.3655	389.7635	
(HF) ₄	H	25.0169	25.3239	25.2652	26.6124	26.5320	
	F	408.3141	387.8260	390.1074	384.7621	387.0453	
(HF) ₅	H	----	24.45	24.38	25.85	25.77	
	F	----	397.73	389.96	385.06	387.25	

(1) Constante d'écran du proton :

^(a) : valeurs obtenues au moyen de la méthode des différences finies – base SV-TZ +FL + FD (voir réf. 13)^(b) valeur expérimentale – réf. 31

Dans le cadre de la technique GIAO, nous remarquons que les méthodes de la DFT surestiment pratiquement d'une unité la constante d'écran du proton, par rapport aux valeurs correspondantes trouvées en méthode MP2. L'inverse est par contre observé lorsqu'il s'agit des constantes d'écran du fluor qui sont tout à fait sous-estimées par les méthodes de la DFT. Notons que les valeurs trouvées par la méthode MP2 sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales disponibles. Dans le cadre de la technique CSGT, les constantes d'écran des protons sont légèrement surestimées par la méthode B3LYP. En revanche, c'est cette dernière méthode qui sous-estime ces mêmes grandeurs relatives aux noyaux des atomes de fluor.

Pour illustrer le rôle du nombre n de monomères dans ces clusters, nous avons représenté dans les figures 6 et 7 les courbes montrant l'évolution des constantes d'écran en fonction de n . Nous constatons que les constantes d'écran aussi bien du proton que du noyau de l'atome de fluor décroissent avec le nombre n de monomères et ce, au sein de chacune des méthodes et des techniques utilisées. Il faut signaler que cette décroissance n'est, cependant pas régulière. Pour le même type de noyau, l'évolution des constantes d'écran en fonction de n est la même quelques soient la méthode et la technique de calcul utilisées.

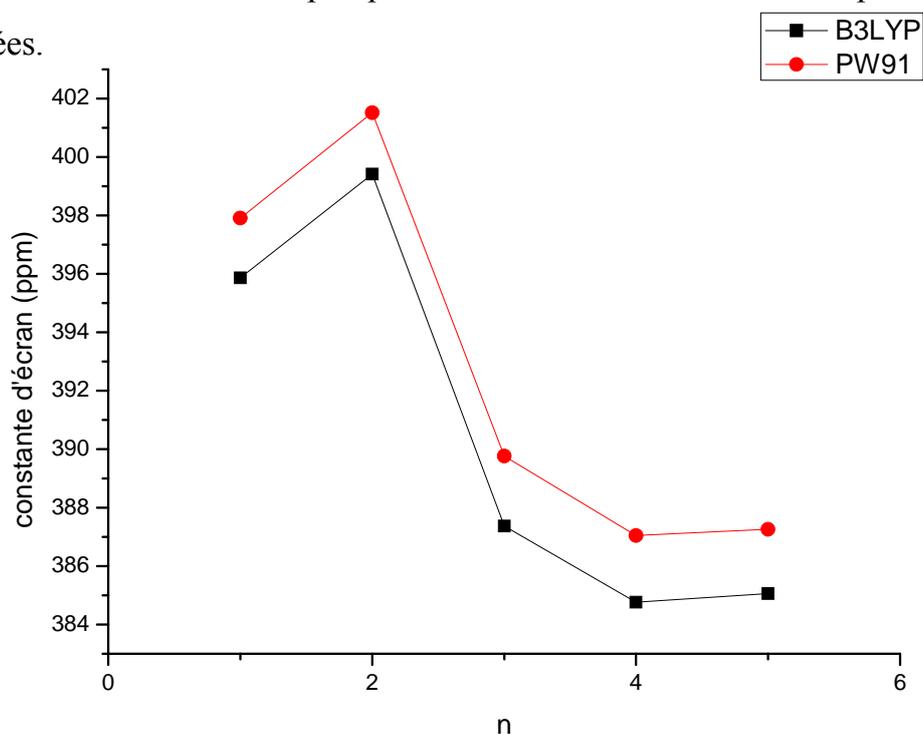


Fig.6 : constante d'écran nucléaire de l'hydrogène en fonction de n en CSGT

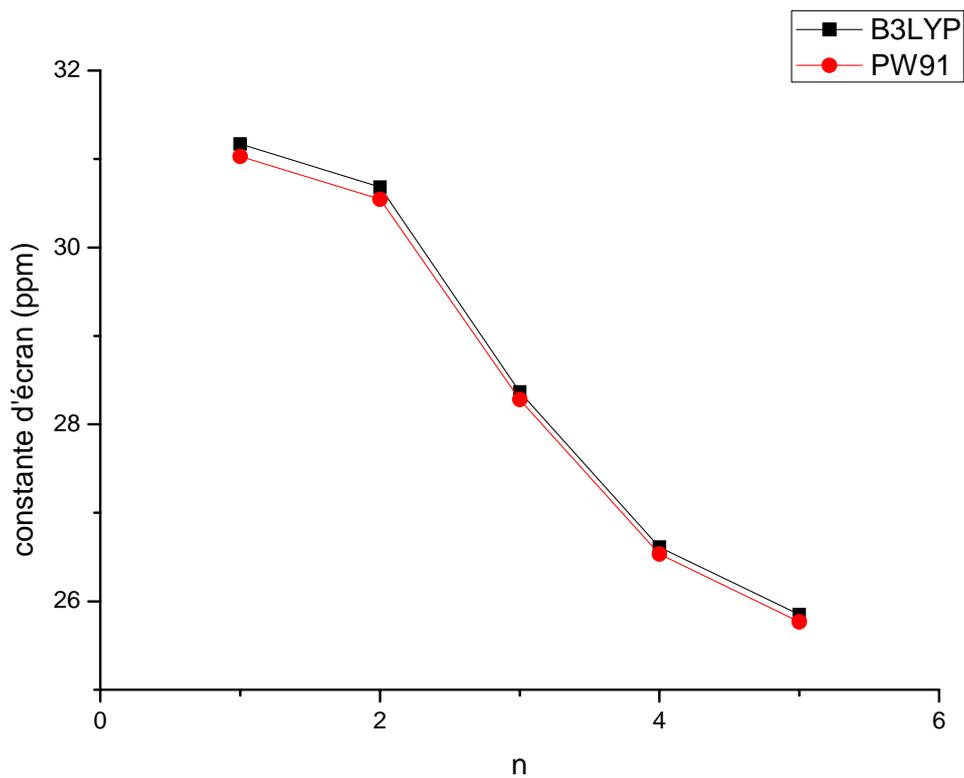


Fig.7 : constante d'écran nucléaire du fluor en fonction de n en CSGT

La comparaison des résultats obtenus au moyen de la technique GIAO est illustrée par la courbe de la figure 8 pour les protons des différents clusters $(HF)_n$.

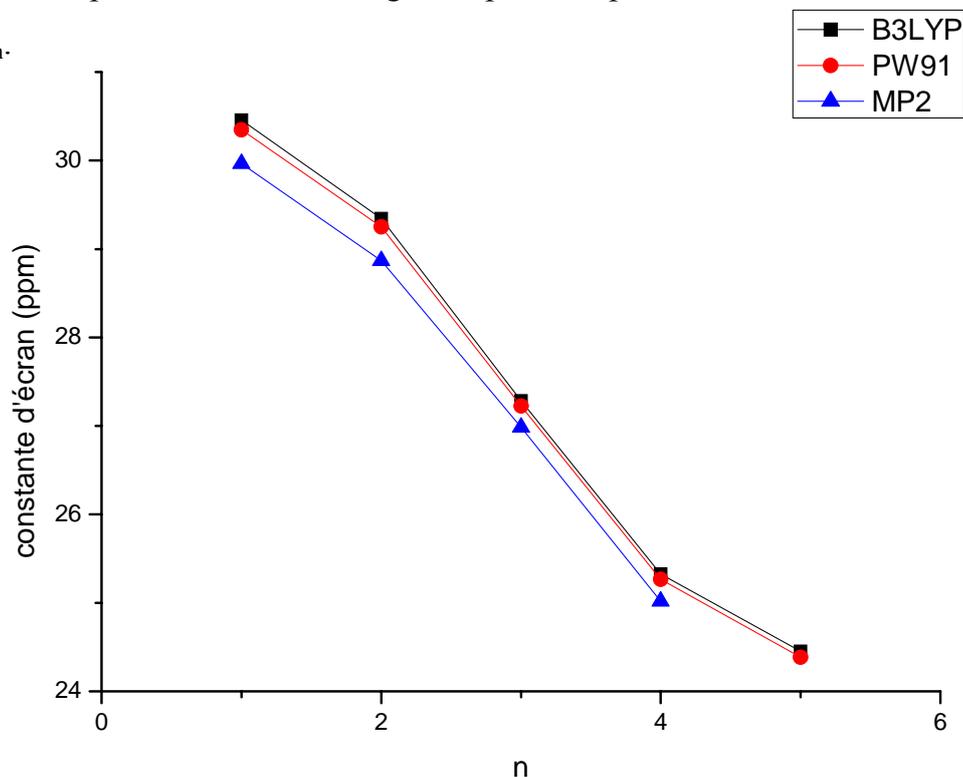


Fig. 8 : Constantes d'écran nucléaire de l'hydrogène en fonction de n en GIAO

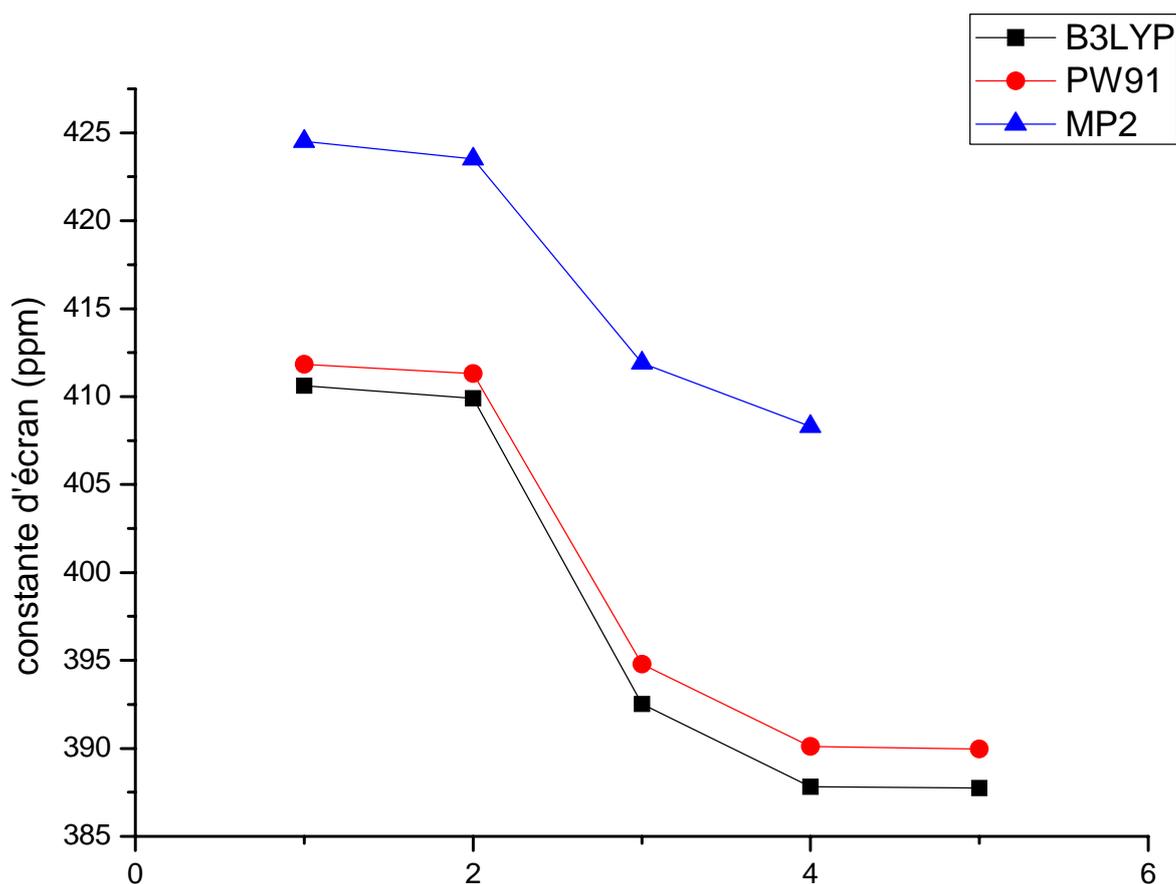


Fig. 9 : Constantes d'écran nucléaire du fluor en fonction de n en GIA

Les mêmes évolutions observées pour les constantes d'écran des noyaux des clusters $(HF)_n$ sont également observées dans le cas des clusters $(H_2O)_n$ ainsi que le montrent les résultats présentés dans le tableau IV-b. et les courbes des figures 10 à 12.

Tableau IV-b : Constantes d'écran (ppm) des noyaux des clusters (H₂O)_n (n=1,5)

Méthodes Composés	GIAO			CSGT		Autres	
		MP2	B3LYP	PW91	B3LYP		PW91
H ₂ O	H	31.4176	31.8202	31.7324	30.6516	30.5569	30.7 ^(a) 30.05 ± 0.015 ^(b)
	O	344.046	323.84	325.3607	304.0436	306.9911	346.1 ^(a) 323.6 ^(c)
(H ₂ O) ₂	H	28.3900	28.7193	28.6784	28.4714	28.4146	
	O	340.1390	317.507	319.6565	305.1256	308.0793	
(H ₂ O) ₃	H	27.5253	27.7298	27.6827	27.0576	27.0022	
		27.4792	27.6812	27.6360	27.0270	26.9730	
		27.7648	27.9750	27.9241	27.2425	27.1821	
	O	333.4426	311.2385	313.5348	302.0675	305.0376	
		334.0517	312.0062	314.2950	302.4478	305.4086	
		333.1946	311.0283	313.4114	301.9090	304.9409	
(H ₂ O) ₄	H	25.6095	25.8372	25.7886	25.5727	25.5104	
	O	328.439	305.2489	307.9176	297.9543	301.1043	
(H ₂ O) ₅	H		25.3375	25.2835	25.2422	25.1764	
			25.2200	25.1683	25.1506	25.0865	
			25.1895	25.1351	25.1209	25.0555	
			25.1966	25.1425	25.1331	25.0681	
			25.1744	25.1211	25.0926	25.0290	
	O		302.5694	305.5227	295.8893	299.2296	
			302.7313	305.6348	296.4149	299.6765	
			302.6477	305.5305	296.2666	299.5223	
			302.4912	305.3612	296.1473	299.4334	
			303.6430	306.4533	296.5873	299.8683	

^(a) = référence [32].^(b) = référence [33].^(c) = référence [34]

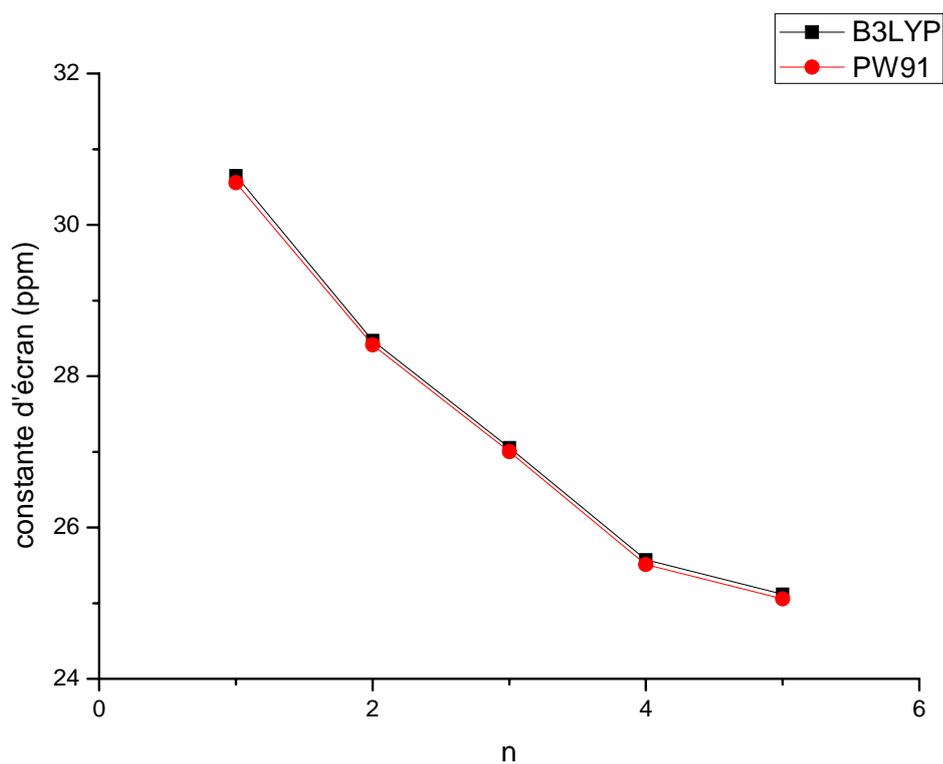


Fig. 10 : Constantes d'écran de H en CSGT

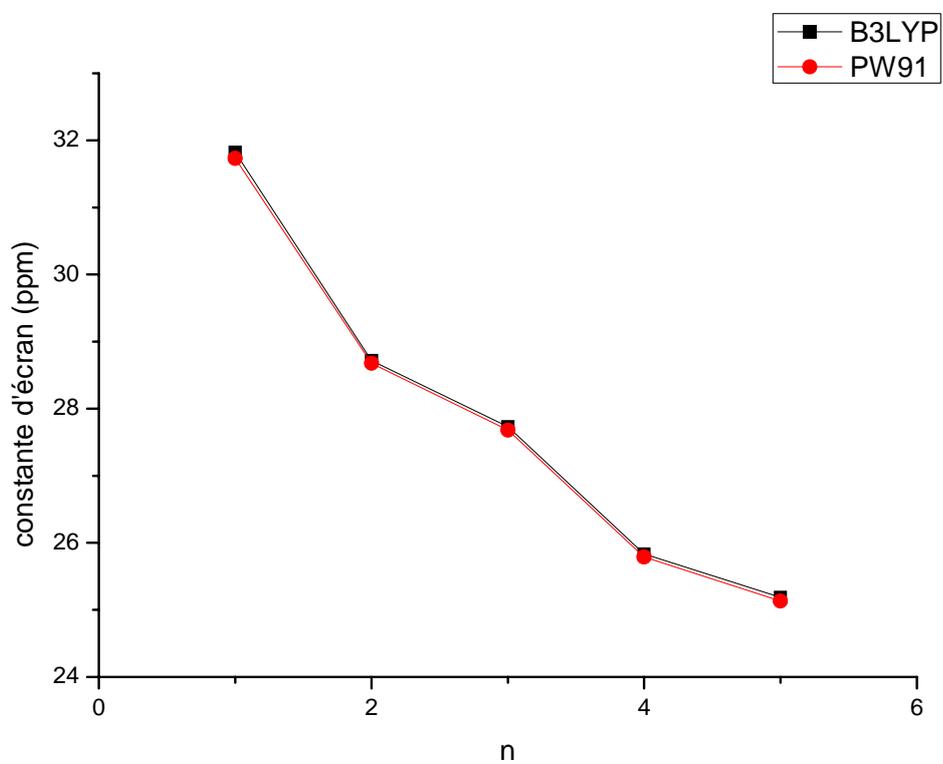


Fig. 11 : Constantes d'écran de H en GIAO

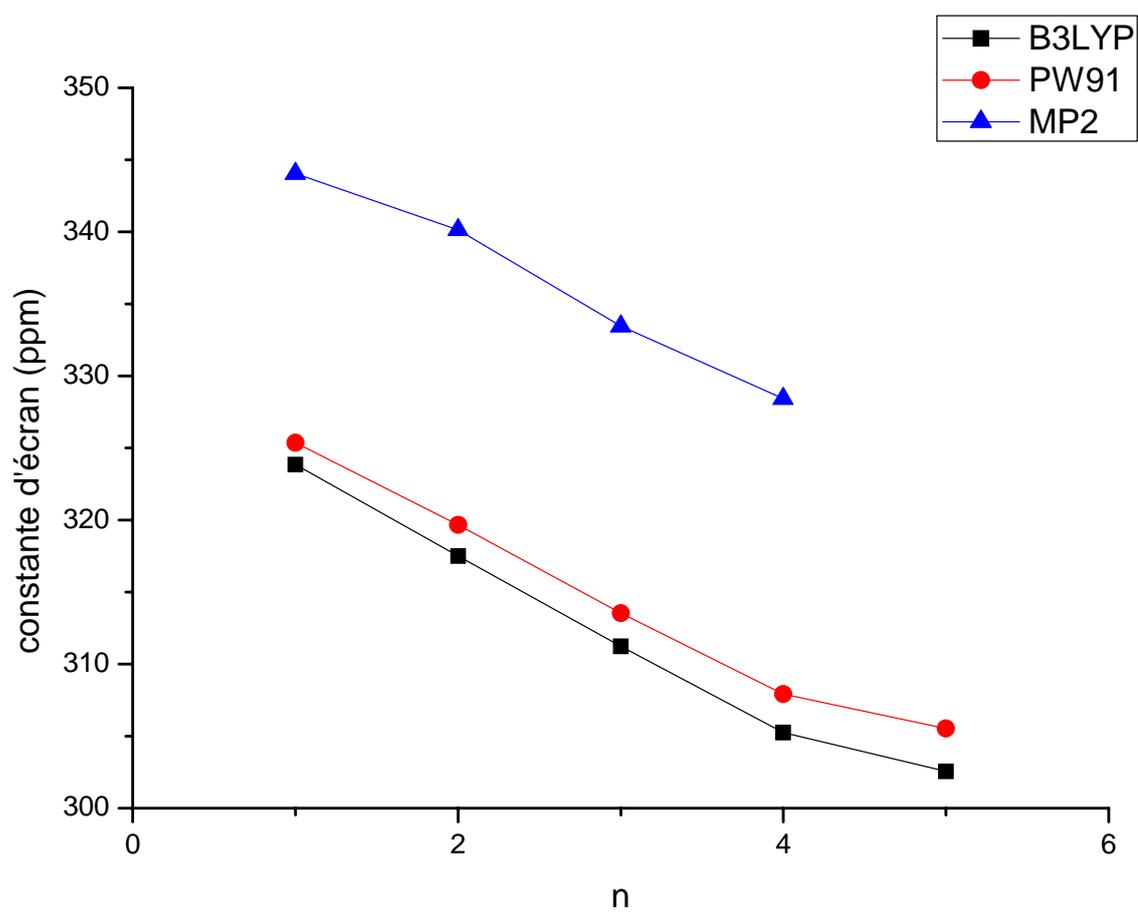


Fig. 12 : Constantes d'écran du noyau de l'oxygène en fonction de n en GIAO

Bien que l'on observe certaines différences entre les valeurs obtenues au moyen des différentes méthodes de calculs, la variation des valeurs des constantes d'écran en fonction du nombre n de monomères, aussi bien des complexes $(HF)_n$ que des complexes $(H_2O)_n$, suit la même évolution. De plus, la différence entre les valeurs des constantes d'écran des protons et des noyaux des atomes F et O dans les clusters et les valeurs de ces grandeurs dans les monomères isolés s'accroît à mesure que le nombre n de monomères augmentent. Cela semble être en relation avec l'élongation de plus en plus grande des liaisons H-F et H-O dans les complexes $(HF)_n$ et $(H_2O)_n$, par rapport aux valeurs initiales des longueurs de liaisons dans les monomères isolés pris comme références, ainsi que nous le constatons dans les tableaux I et II donnant les géométries des systèmes étudiés. Signalons que ces différences des constantes d'écran clusters-monomère ne sont, toutefois, pas additives.

Conclusion

Nous avons examiné, dans ce chapitre, l'évolution des grandeurs magnétiques de clusters présentant des liaisons hydrogène en prenant comme exemples les complexes des molécules d'eau et du fluorure d'hydrogène. La configuration géométrique la plus stable pour l'ensemble de ces clusters s'avère, après une optimisation au niveau MP2 utilisant la base étendue 6-311++G**, la forme cyclique où chaque atome lourd joue simultanément les rôles de donneur et d'accepteur de protons. Nos valeurs des susceptibilités magnétiques issues des calculs MP2 et DFT montrent une variation linéaire de ces grandeurs avec le nombre de monomères des clusters : le coefficient de corrélation valant 0,999. Les équations des droites obtenues semblent, par contre, dépendantes de la molécule de base de chaque cluster.

Les valeurs des constantes d'écran en fonction du nombre n de monomères des atomes lourds (F et O) des clusters étudiés, obtenues avec les fonctionnelles B3LYP et PW91, au moyen de la technique CSGT sont tout à fait concordantes.

Avec la techniques GIAO, on observe, par contre, de légers écarts entre les valeurs obtenues avec ces mêmes fonctionnelles, pour ces mêmes atomes lourds. De plus, les valeurs des constantes d'écran obtenues avec les fonctionnelles B3LYP et PW91 sont légèrement sous-estimées par rapport à celles obtenus en MP2.

Un léger écart est observé entre les valeurs des constantes d'écran des protons obtenues en B3LYP et PW91 dans le cadre de la technique CSGT mais, dans le cas de ces noyaux, ce sont les méthodes de la DFT qui sous-estiment cette grandeur par rapport aux résultats obtenus en MP2.

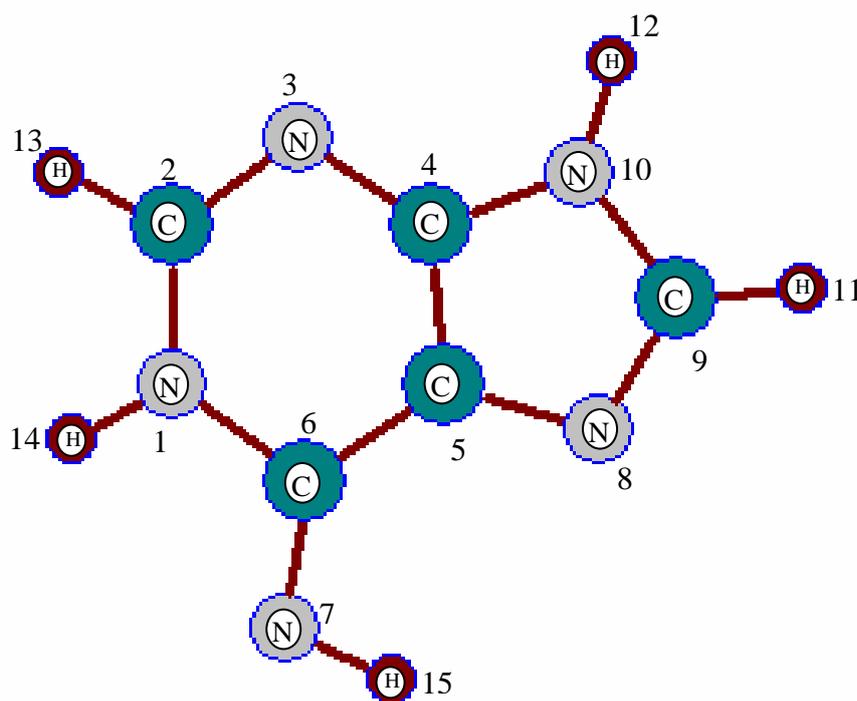
BIBLIOGRAPHIE

- [1] - S.S. Xantheas, T.H. Dunning Jr., J.Chem.Phys., **99**, 8774 (1993)
- [2] - K. Laasonen, M.Parinello, R. Car, C. Lee, D.Vanderbik, Chem.Phys.Lett.,**207**,208 (1993)
- [3] - S.S. Xantheas, J.Chem..Phys.,**100**,7523 (1994)
- [4] - B.J. Mhin, H.S. Kim, C.W. Yoon, K.S. Kim, Chem. Phys. Lett., **176**, 41 (1991)
- [5] - P.N. Krishmen, J.O. Jenson, L.A.Burke, Chem. Phys. Lett., **217**,311 (1994)
- [6] - S. Maheshwary, N. Patel, N. Sathamurthy, A. D. Kulkarny and S.R.Gadre, J. Phys. Chem. A, **105**, 10525 (2001).
- [7] - I.G. Shenderovich, S.N. Smirnov, G.S. Deniov, V.A. Gindin, N.S. Golubev, A. Dunger, R.Reibke, S.Kirpekar, O.I. Malkina, H.H. Limbach, Phys.Chem.,**102**, 422 (1998).
- [8] - H.M. Lee and K.S. Kim, Mol. Phys., **100**, 875 (2002)
- [9] - S.P.A.Sauer, T.Enevoldsen and J.Oddershede, Chem.Phys.**98**, 12 (1993).
- [10] - M. Nait Achour, Thèse de Doctorat d'Etat, Alger, p. **27**(1994)
- [11] - L.Checinska, S.J.Grabowski/Chemical.Physics **327**,202-208 (2006).
- [12] - Structure et liaison chimiques, édition marketing-(paris) p. 126 (1986).
- [13] - M. Nait Achour, Thèse de Doctorat d'Etat, Alger, p. **31**(1994).
- [14] - W.S.Benedict,N.Gailar and E.K.Plyer,**56**/JCP/24/1139.
- [15] - H.Cybulski, Sadlej.Chem.Phys **323** 218-230.(2006).
- [16] - A.R.Hoy.IM.Mills, G.Strey, Mol.Phys.**24** 1265 (1972).
- [17] - C. MEYER, structure et liaison chimiques, édition marketing (paris) - p.110 (1986).
- [18] - H.Cybulski, Sadlej.Chem.Phys **323** ,218-230 (2006).
- [19] - P.Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **136**, B864 (1964).
W.Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev., **140**, A1133 (1964).
- [20] - T. Helgaker, M. Jozulski, K. Rund, Chem. Rev. **99**, 293 (1999).

- [21] - J.Tomasi, M. Persico, Chem. Rev., **94**, 2027 (1994).
- [22] - M. Cossi, O. Crescenzi, J.Chem.Phys., **118**, 8863 (2003).
- [23] - T.M. Nymand, P.O. Astrand, K.V. Mikkelsen, J.Phys.Chem. B **101**, 4105 (1997).
- [24] - C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev., **37**, B785 (1988).
- [25] - J.P.Perdiew, K.Burke and Y.Wang.Phys.Rev.**B54**,16533 (1991).
- [26] - R.Ditchfield, Mol.Phys.,**27**, 789 (1974).
- [27] - T.A.Keith and R.F.W.Bader, Chem.Phys.Lett.,**210**,1 (1993).
- [28] - Gaussian : Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA Jr, Vreeven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennici B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hadam, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, KnoxJE, Hratchian HP, Cross JB, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin, A.J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, StrainMC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baloul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, ChenW, Wong MW, Gonzalez C, and PopleJA. Gaussian03, Revision B.05. Gaussian : Pittsburgh PA, 2003.
Chem. Soc.Jpn ; 60,1987,4425-4431.
- [29] – M. Iwai and A. Saika, Int. J. Quant. Chem., **24**, 623 (1983)
- [30] - M. Iwai, A. Saika, J. Chem. Phys., **77**, 1951 (1981)
- [31] - B.R Appleman and B.P. Dailey, Adv.Magn.Res.**7**, 231 (1974).
- [32] - J.Gauss, J.F.Stanton, J.Chem.Phys.**104** 2574 (1996).
- [33] - W.T. Raynes, Spec. Periodical Rep. Nucl.Magn.Reson.**7**, 1(1978).
- [34] - R.E.Wasylishen, D.L.Bryce, J.Chem Phys.**117** 10061 (2002).

I. - Introduction :

L'adénine est une des molécules organiques les plus importantes pour la vie. C'est une molécule hétérocyclique de formule brute $C_5H_5N_5$ (voir schéma ci-dessous). Elle appartient à la famille des purines. Son nom chimique est 1,6-dihydro-6-aminopurine, on peut aussi l'appeler 6-amino purine où encore amino-6-purine.



L'adénine est également considérée, dans certains ouvrages, comme étant la vitamine B4, que l'on trouve dans la levure de bière, le pain et le thé. Son point d'ébullition se situe entre 360 et 365 °C ; il s'agit d'un point de fusion relativement élevé pour un composé organique qui s'explique, entre autres, par l'organisation spatiale des molécules les unes par rapport aux autres dans le milieu considéré [1-4].

Une des propriétés de ces molécules est leur pouvoir donneur-accepteur de protons et celui de donner facilement lieu à des liaisons hydrogène : ce qui confère à l'adénine, ainsi qu'à d'autres bases azotées de la même famille telles la guanine, la cytosine, la thymine et l'uracile, la possibilité de rentrer dans la composition d'un grand nombre de nucléotides (association d'acides aminés) tels l'ADN (Acide Désoxyribonucléique) et l'ARN (Acide Ribonucléique). Parmi les nombreux environnements de l'adénine, le milieu aqueux reste le plus fréquent voire le plus naturel. Compte tenu des propriétés électroniques de cette molécule : forte délocalisation des électrons π , très fortes charges négatives portées par les atomes d'azote, ainsi que le montrent les résultats présentés dans le tableau 1 et obtenus au niveau MP2 avec la base 6-31++G**, il est intéressant d'examiner, d'un point de vue théorique, les différentes interactions pouvant résulter entre cette molécule et celle(s) de l'eau.

Tableau 1 : Charges nettes portées par les atomes dans la molécule d'adénine :

Atome	N1	C2	N3	C4	C5	C6	N7	N8	C9	N10
Charge	-0,55	0,36	-0,44	0,08	-0,30	0,48	-0,54	-0,38	0,37	-0,53

Les résultats expérimentaux tels les spectres IR, Raman et la diffusion inélastique des neutrons pour les bases pyrimidiniques sont souvent entravés du fait qu'ils dépendent de façon significative de l'état physique (solide, liquide ou gaz) des composés étudiés. Plusieurs difficultés résultant des liaisons hydrogène ou entre une molécule donnée et les molécules d'eau qui l'environnent peuvent se poser en effet. Pour circonscrire ces difficultés dues aux effets d'hydrolyse, plusieurs procédés

théoriques ont été mis au point [5-7], parmi lesquels la modélisation du composé solvaté par un complexe moléculaire comprenant les molécules d'eau [8]. D'un point de vue strictement *ab initio*, ce procédé est de loin le meilleur dans la mesure où le complexe considéré est de taille relativement raisonnable. Après une étude préliminaire des molécules d'eau et de l'adénine, nous proposons, dans ce travail, d'examiner, en terme de constantes d'écran nucléaire et de constantes de couplage spin-spin, l'établissement de liaisons hydrogène entre molécules d'eau et celle de l'adénine.

II.- Etude de l'hydrolyse de l'adénine :

L'association d'une molécule d'adénine avec l'eau s'accompagne de changements structuraux dont le cycle pyrimidinique est le siège, ainsi que le montre la figure 1 où nous avons considéré, pour l'hydrolyse de l'adénine, deux molécules d'eau. Ainsi que nous le voyons, il s'établit un véritable équilibre tautomère entre les deux formes, à l'issue de l'hydrolyse.

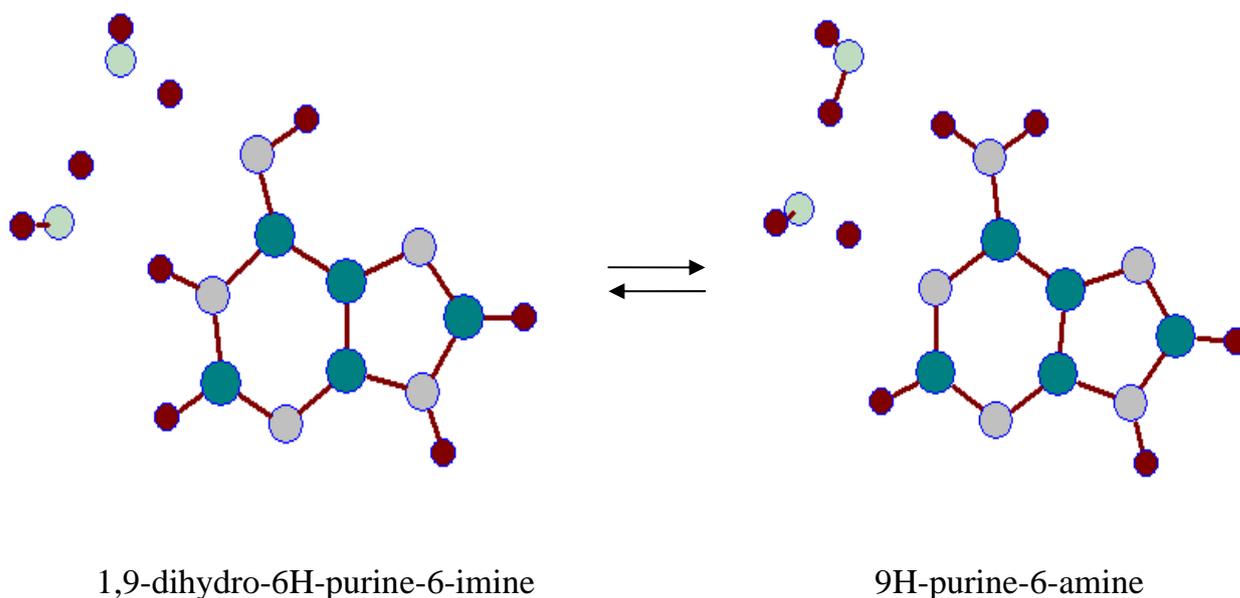


Figure 1 : Equilibre tautomère de l'adénine hydrolysée

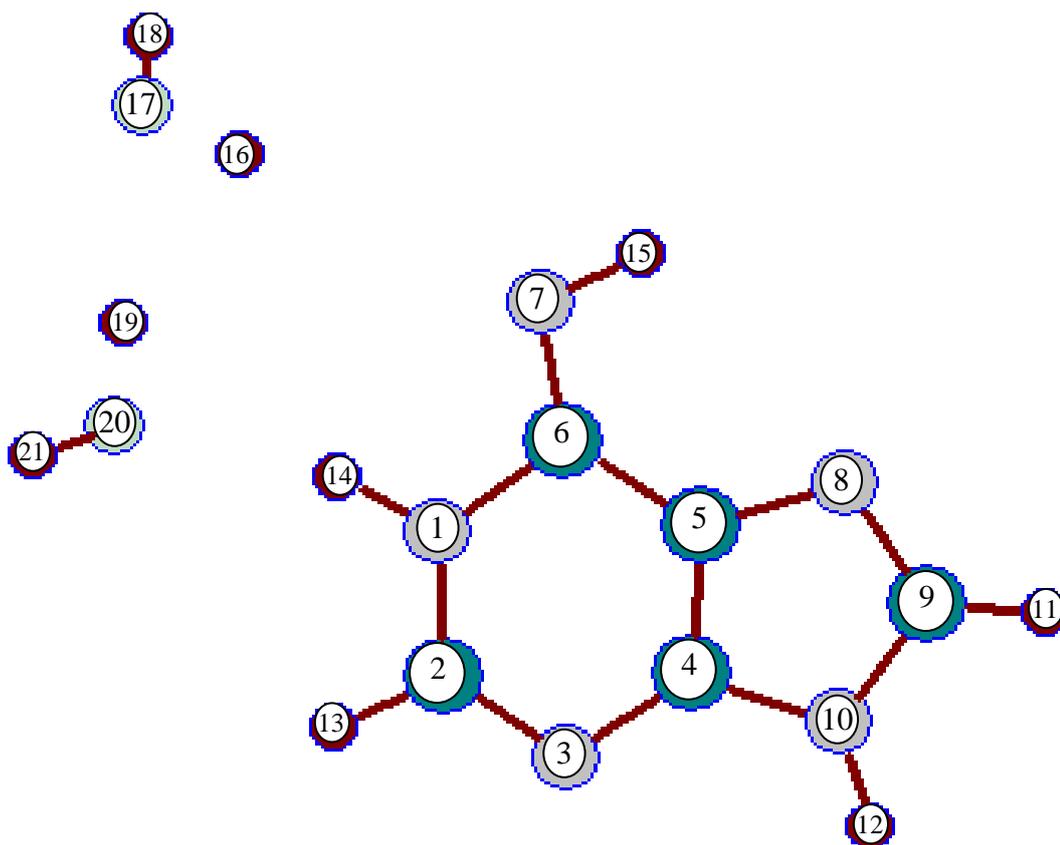
Cette réaction de tautomérisation est, en fait, un processus multidimensionnel complexe. La théorie standard de l'état de transition est, dans ce cas, inappropriée pour évaluer la barrière d'énergie séparant les deux formes du fait que ce processus de tautomérisation implique un échange de protons entre les trois molécules qui y sont impliquées- voir figure 2. Une approche multidimensionnelle [9-10] est nécessaire dans ce cas mais cette technique est impraticable dans notre cas, à cause de la taille du système et du temps de calcul que cela exige [11-12]. Aussi avons-nous opté pour une méthode tenant compte de la corrélation électronique, soit la méthode MP2, et l'utilisation de la base 6-31++G** qui est de taille suffisante pour décrire notamment l'espace entourant les différents liens intervenant dans les régions où les interactions entre les molécules mises en jeu sont les plus fortes. Les caractéristiques des molécules d'eau, de l'adénine et de l'adénine dihydratée sont rassemblées dans les tableaux 2 et 3.

Tableau 2 : *Energies (u.a.) de la molécule d'eau, de l'adénine et de l'adénine dihydratée.*

Composés	H ₂ O	Adénine isolée	Adénine solvatée	Adénine dihydratée
Energies	-152.47693	-466,00382	-618.48841	-618.51003

Tableau 3 : Paramètres géométriques de l'adénine dihydratée (Å)

Liaison	1-14	<u>14-20</u>	<u>20-19</u>	19-17	<u>17-16</u>	<u>16-7</u>	7-15
Longueur	1.0268	<u>1.0097</u>	<u>0.9822</u>	1.7736	<u>0.9918</u>	<u>1.0000</u>	1.0200



Nous voyons sur ce tableau que les distances séparant respectivement les atomes 1 et 14 puis 7 et 15 sont pratiquement identiques. Il en est de même des liaisons 20-19 et 17-16 entre les atomes O et H de chaque molécule d'eau. On note également que les atomes d'hydrogène et d'oxygène de la molécule d'eau sont pratiquement à égale distance de leurs atomes adjacents de l'adénine (les atomes 20 et 14 puis les atomes 16 et 7). Ces constatations laissent donc présager naturellement d'une certaine prédisposition qu'ont ces trois molécules en présence, à échanger leurs protons selon le schéma de la figure 2.

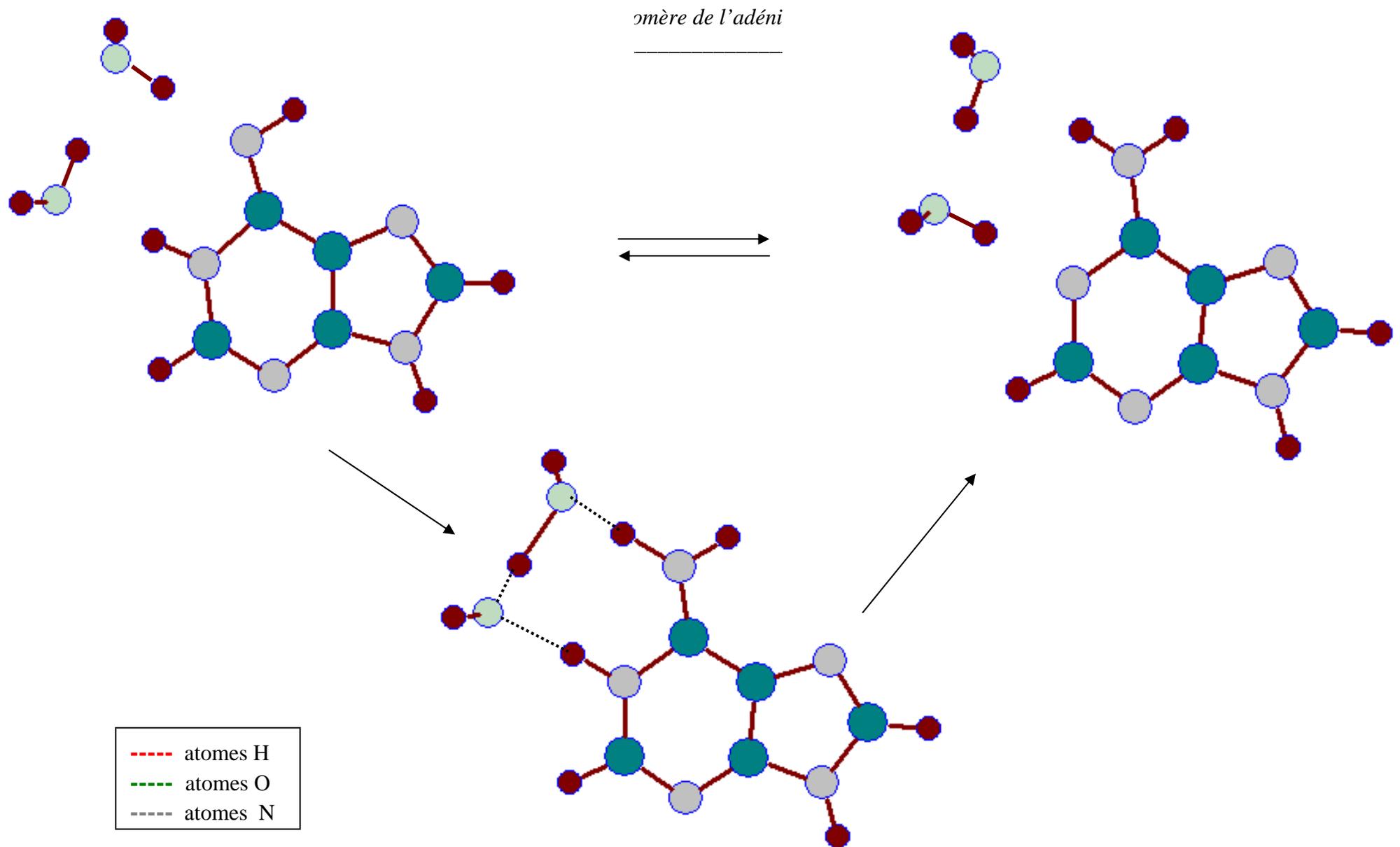


Figure 2 : Schéma de l'échange de protons entre deux molécules d'eau et l'adénine

Le cycle concerné par l'échange de protons est, comme le montre la figure 2, est celui formé par les atomes numérotés 1, 14, 20, 19, 17, 16,7 et 6. Le processus de cet échange de protons a finalement lieu de la manière suivante : la première molécule d'eau offre son proton numéroté 16 à l'azote portant le numéro 7 de l'adénine pendant que cette molécule donne un proton numéroté 14 à l'autre molécule d'eau qui elle-même libère un proton capté par la première molécule d'eau. Ce processus d'échange de protons a lieu simultanément entre les trois molécules en présence. Nos calculs préliminaires du chemin de cette réaction d'échange de protons ont montré que l'allongement des liaisons N1-H14 s'accompagne d'un raccourcissement de la liaison N7-H16. Aussi avons-nous considérée que la principale coordonnée de réaction serait précisément la liaison N-H. Le tracé de la courbe d'énergie potentielle présente ainsi le profil présenté dans la figure 3 ci-dessus :

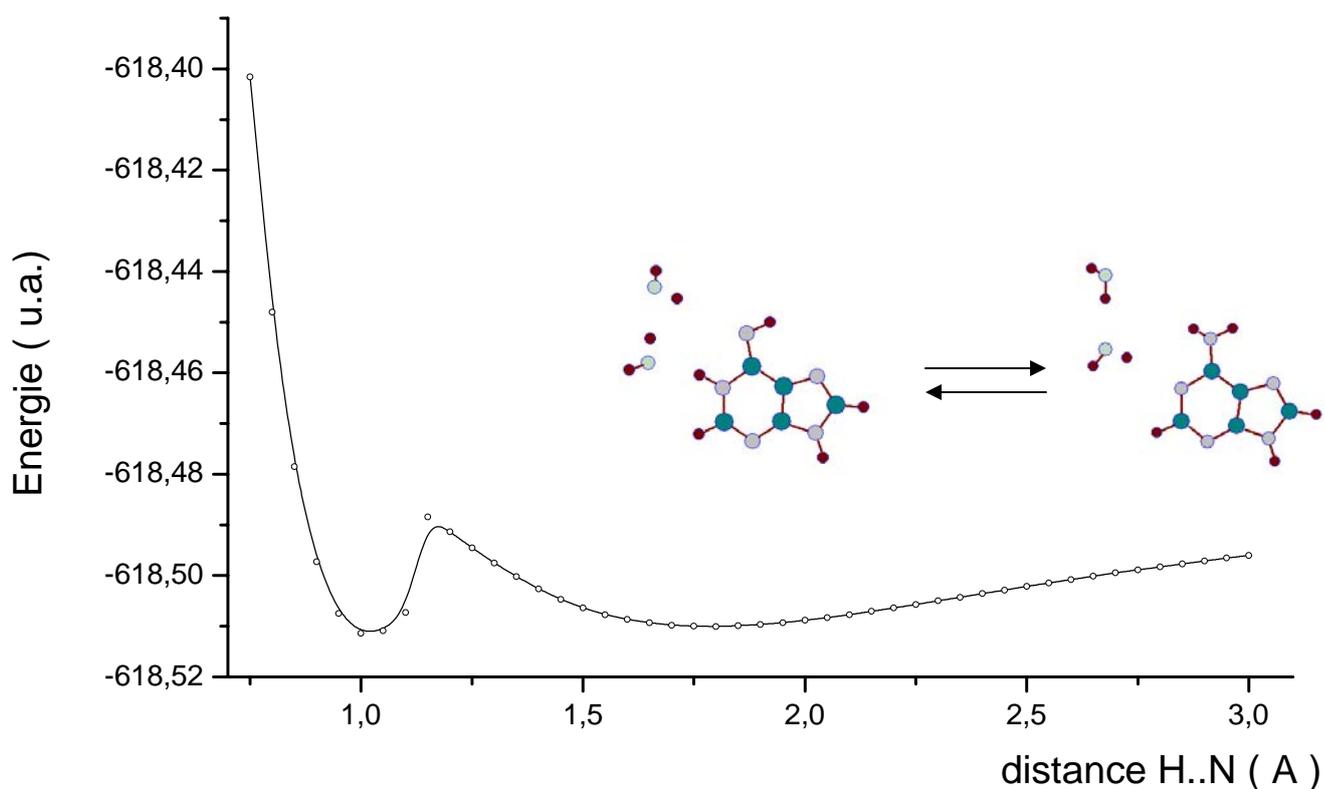
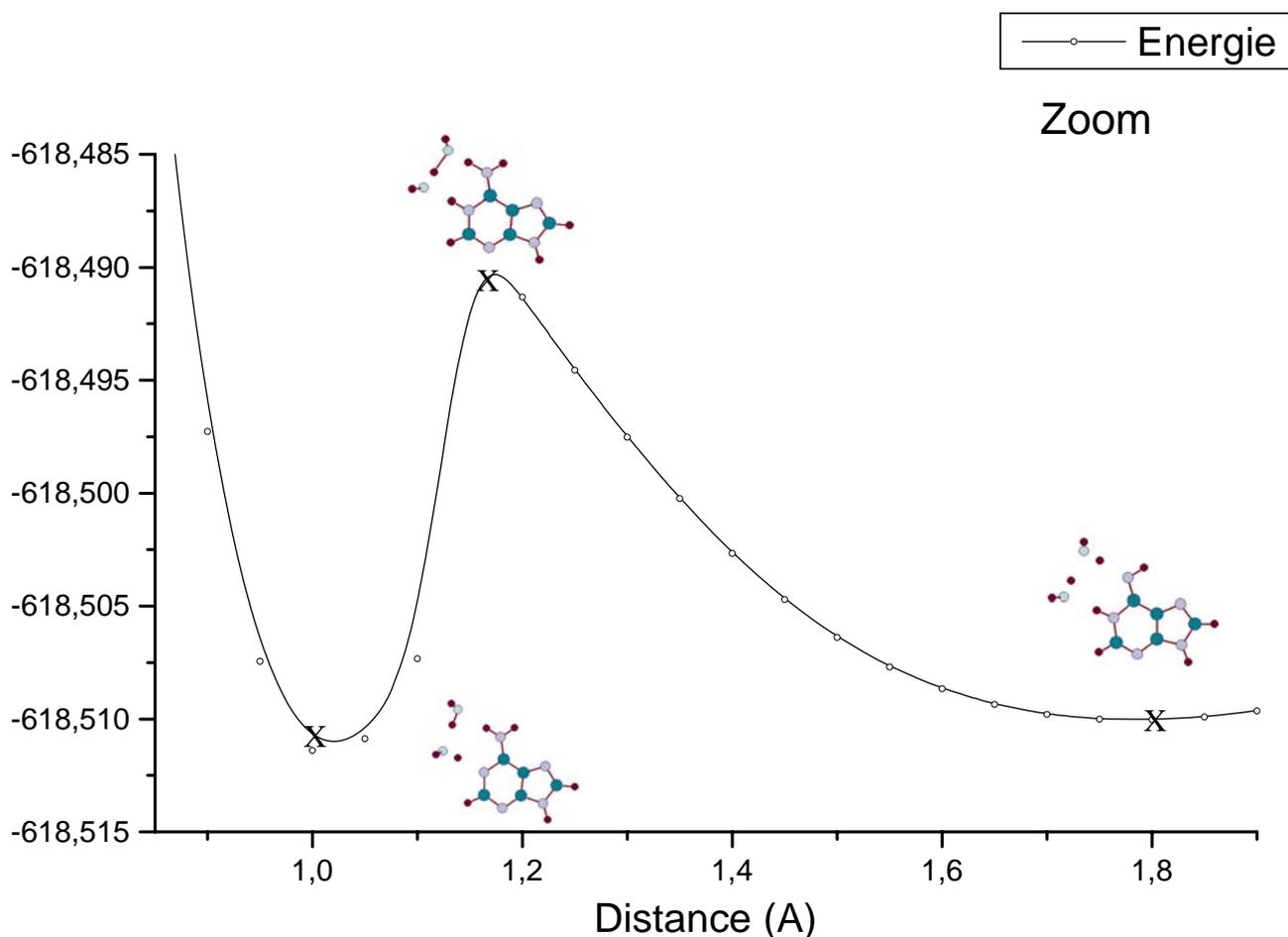


Figure 3 : Profil d'énergie potentielle



Cette courbe traduit de façon claire le processus d'échange de protons décrit ci-dessus et la barrière d'énergie potentielle de cette réaction, obtenue comme la différence entre l'énergie de la structure de transition et la somme des énergies des deux molécules d'eau et de celle de l'adénine isolée, est de 4,81 kcal/mol à comparer avec la valeur de 88 kcal/mol et 75 kcal/mol dans le cas de la réaction d'échange isotopique entre D_2 et $X-OH$ ($X = H$ et $X = F$ respectivement) [13] et avec la valeur de 72,61 kcal/mol dans le cas de la réaction d'échange de proton entre H_2 et H_3SiOH calculées au niveau MP2 [14]. Il s'agit par conséquent, dans notre cas, d'une barrière très faible qui signifie que cette réaction d'échange de protons entre les molécules d'eau et l'adénine s'effectue pratiquement spontanément.

III.- Les grandeurs magnétiques en relation avec l'hydrolyse de l'adénine :

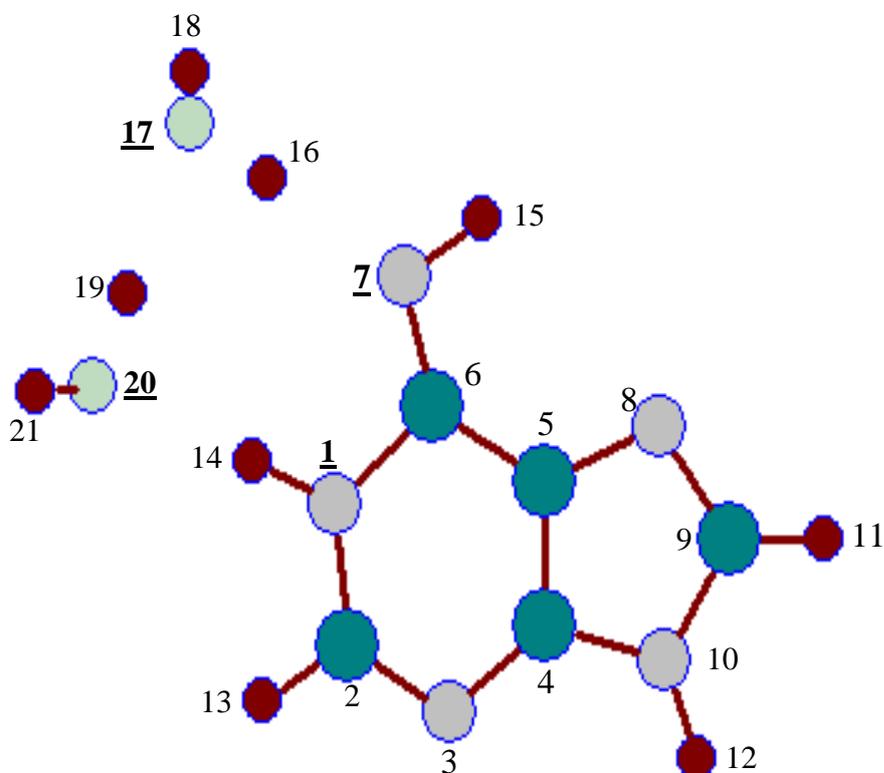
Les récents développements de la spectroscopie RMN ont montré les performances et le rôle de cette technique notamment dans l'élucidation des structures moléculaires. Les constantes d'écran nucléaire et de couplage scalaire spin-spin sont particulièrement d'un grand intérêt dans l'étude de l'établissement de la liaison chimique entre atomes [15-18]. Le calcul quantique des constantes de couplage spin-spin a rendu possible l'étude de la modélisation d'une géométrie moléculaire et celle de l'influence de l'environnement sur une molécule donnée. De ce fait une attention de plus en plus grande est accordée au calcul ab initio des constantes de couplage, en relation avec les effets géométriques moléculaires [19-22]. Avant d'aborder le cours de la réactions d'échange de proton molécules d'eau-adénine sur le plan des constantes de couplage nucléaires, nous présentons dans le tableau 4, les valeurs des constantes d'écran des noyaux des atomes mis en jeu dans le processus d'échange de protons, pour les trois étapes essentielles de la réaction :

- l'étape initiale (numéroté : point I)
- la phase de transition (numéroté : point II)
- l'étape finale (numéroté : point III)

Tableau 4 : Constantes d'écran (ppm), pour les trois étapes principales, des noyaux lourds N et O concernés par l'échange de protons^(*)

point	N(1)	N(7)	O(17)	O(20)
I	95.27	98.99	298.93	308.72
II	87.21	134.55	252.40	281.28
III	11.16	186.45	308.85	295.76

(*) Entre parenthèses figurent les numéros des atomes



Les valeurs figurant dans ce tableau nous indiquent que l'écran du noyau N(1) ne cesse de diminuer : en effet, cet atome cède progressivement le proton qui lui est lié à l'atome O(20) qui se l'accapare. Or, ce dernier atome cède en même temps son proton numéroté 19 (voir schéma) à l'atome O(17) qui l'accepte et qui retrouve globalement la valeur initiale de la constante d'écran du noyau de l'atome O(20). Pendant ce temps, le noyau de l'atome N(7) voit sa constante d'écran augmenter : ce qui est tout à fait justifié du fait qu'il capte un proton qui lui est cédé par l'atome O(17). Par conséquent, l'évolution des constantes d'écran des noyaux des atomes mis en jeu dans le processus d'échange de protons constitue à elle seule un indicateur précis du cours de ce type de réaction entre donneurs et accepteurs de protons. On peut donc conclure que la seule connaissance des valeurs des constantes d'écran nucléaire, peut permettre une détermination suffisamment précise du chemin de telles réactions. L'approfondissement de l'étude de cette question ainsi que son extension notamment à l'étude de réactions d'échange isotopique et des effets de solvants sur les propriétés magnétiques des molécules, font partie de nos perspectives,

A côté du calcul des constantes d'écran de RMN, la prédiction théorique des constantes de couplage indirect spin-spin J_{KL} entre deux noyaux K et L donnés, joue un rôle également important dans la description et l'interprétation des spectres RMN puisqu'elles fournissent des données théoriques fiables dans la prévision de la structure moléculaire. En effet, l'aspect des spectres RMN ne dépend pas uniquement des déplacements chimiques dans le sens où à un type de noyaux équivalents correspond un signal, mais également du couplage spin-spin.

Du point de vue quantique, les constantes de couplage s'expriment par la dérivée seconde de l'énergie électronique E par rapport aux spin I des noyaux des atomes concernés :

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

Dans cette équation, il existe, en fait, quatre contributions :

- la première constitue le terme dit de contact de Fermi (FC), décrite par l'hamiltonien perturbé suivant :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial I_{K_i}} \right)_{FC} = - \frac{2\pi^2 g_K g_e}{3mM_p C^2} \cdot \delta(\bar{r} - \bar{r}_K) s \quad (\text{IV-2})$$

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

$$\left(\frac{\partial h}{\partial I_{K_i}} \right)_{SD} = - \frac{e^2 g_K g_e}{4mM_p \cdot C^2} \cdot \frac{(\bar{r}_i - \bar{r}_K)^2 \cdot s - 3s(\bar{r}_i - \bar{r}_K) \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_K)}{|\bar{r}_i - \bar{r}_K|^5} \quad (\text{IV-3})$$

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

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial I_{K_i} \partial I_{L_j}} \right)_{DSO} = \frac{e^4 g_K}{8mM_p \cdot C^4} \cdot \frac{(\bar{r}_i - \bar{r}_K)(\bar{r}_i - \bar{r}_L) \delta_{ij} - (\bar{r} - \bar{r}_K) \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_L)}{|\bar{r}_i - \bar{r}_K|^3 \cdot |\bar{r}_i - \bar{r}_L|^3} \quad (\text{IV-4})$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial I_{K_i}} \right)_{PSO} = - \frac{ie^2 \hbar g_K}{mM_p \cdot C^2} \cdot \frac{[(\bar{r} - R_K)] \wedge \vec{\nabla}}{|\bar{r} - \bar{R}_K|^3} \quad (\text{IV-5})$$

Dans ces relations, s signifie l'opérateur de spin électronique, m la masse de l'électron, M_p la masse du proton, g_K et g_e les facteurs gyromagnétiques du noyau K et de l'électron respectivement.

Signalons que les méthodes HF-SCF s'avèrent inefficaces dans plusieurs cas de calcul de J_{KL} , du fait que le calcul des ses différentes contributions est affecté par les instabilités triplet de la fonction d'onde (dans les contributions FC et SD se trouvent en effet des opérateurs triplets : existence du spin électronique s dans les équations (1) et (2) [23-24]. Des résultats prometteurs ont déjà été obtenus cependant au moyen de méthode quantique faisant intervenir la corrélation électronique telles les méthodes MCSCF [25-26] et CCSD [27-28], mais leurs applications est malheureusement limitée à de petits systèmes à cause de leur exigence en temps calcul et en mémoire des calculateurs. Récemment, la méthode de la DFT a été utilisée dans ce cadre [29] et pourrait constituer un compromis temps calcul- fiabilité des résultats. Par ailleurs, signalons que le calcul de l'ensemble des constantes de couplages est onéreux du fait du temps très long de calcul et de la convergence très lente de la base dans le calcul du terme FC ainsi que l'exige la présence de l'opérateur δ dans son expression.

Nous présentons dans le tableau 5 les valeurs des constantes de couplage J totales correspondant aux trois principales étapes I, II et III calculées au niveau MP2 employant la base 6-31++G**. Les différentes contributions à J sont données dans l'annexe D

Tableau 5 : Constantes de couplage J totales (HZ)

Couples d'atomes	Etapas du processus d'échange de protons		
	I	II	III
1-14	53,88	52,44	1,23
14-20	3,70	5,56	-69,93
17-16	-71,71	-11,92	1,75
16-7	-1,93	37,09	65,35
20-19	-72,55	59,23	6,06
19-17	4,22	2,80	-71,10

Afin de faciliter la lecture de ce tableau et l'interprétation des différentes valeurs de J s'y trouvant, nous rappelons, dans le tableau 6 ci-dessous, l'état des atomes liés respectivement dans les états final et initial du processus d'échange de protons entre les deux molécules d'eau et celle de l'adénine :

Tableau 6 :

Atomes liés	
Etape initiale	Etape finale
N(1) – H(14)	H(14) – O(20)
O(17) – H(16)	H(16) – N(7)
O(20) – H(19)	H(19) – O(17)

Nous voyons, par considération des valeurs de J portées dans le tableau 5 et en tenant compte du tableau 6, que les atomes liés à l'état initial caractérisés par un fort couplage spin-spin, voient cette grandeur diminuer au fur et à mesure que cette liaison se rompt. L'inverse est observé pour les atomes non liés au début du processus d'échange de protons mais qui le deviennent à l'étape finale

de ce processus. Ces résultats qui corroborent ceux relatifs aux constantes d'écran nucléaire portés dans le tableau 4 précédant, montrent que sur la base de considérations des valeurs de constantes de couplage entre les atomes engagés dans le phénomène de tautomérie étudié ici, il est tout à fait possible de suivre l'évolution du processus d'échange de protons entre les molécules d'eau et la molécule d'adénine, conduisant ainsi à un véritable équilibre tautomère. Notre étude montre par ailleurs que deux molécules d'eau sont nécessaires à la mise en évidence de ce phénomène.

IV.- Conclusion :

Nous nous sommes intéressés dans ce quatrième chapitre à l'étude de l'équilibre tautomère de la molécule de l'adénine : deux molécules d'eau sont nécessaires pour la mise en évidence du processus d'échange protonique et ce, dans le cadre du modèle de la supermolécule. Nous avons montré qu'il est possible d'aborder ce problème en terme de constantes d'écran nucléaire et de constantes de couplage spin-spin et spin-orbite.

Les résultats obtenus expliquent d'une manière claire l'échange de protons, la formation des liaisons hydrogène ainsi que la formation et les coupures des liaisons entre les atomes engagés dans le cercle d'échange de protons : Ce qui confirme le chemin réactionnel de l'équilibre tautomère étudié.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - Donald Voet et Judith G.Vort, Biochimie, De Boeck université, paris, (1998).
- [2] - Eclaine N. Marieb ; Anatomie et physiologie humaine , Editions de Renouveau Pédagogique. Inc ; Montréal ; (1999).
- [3] - Neil A.Campbell, Biologie, Editions du renouveau. Pédagogique .Inc ; Montréal (1995).
- [4] - Wayne M.Becker, Lewis J.Kleinsmith et Jeff Hardin, The worde of the Cell 5th edition. Benjammin Cummings, San Fransisco, (2003).
- [5] - R.W. Williams, A.H. Lowrey, J. Comput. Chem., **12**, 861 (1991).
- [6] - L. Paglieri, G. Corongiu, D.A. Estrio, Int. J. Quant. Chem., **50**, 615. (1995).
- [7] - J. Tomasi, M. Persico, Chem. Rev., **94**, 2027 (1994).
- [8] - R.W. Williams, J.L.Cheh, A.H. Lowrey, A.F. Weir, J. Phys. Chem.,**99** , 5299 (1995).
- [9] - V.A. Benderskii, V.L. Goldanskii, D.E. Makarov, Chem. Phys., **154**, 407 (1991).
- [10] V.A. Benderskii, D.Makarov,Wight,Adv.Chem.Phys., **88**, 1 (1994).
- [11] - R.L. Bell, T.N Truong, J.Phys.Chem.,**101**, (1994) 10442.
- [12] - Y. Podolyan, L. Gorb, J. Leszczynski, J.Phys. Chem. A, **104**, 7346 (2000).
- [13] - I.N. Senchenya, V.B. Kasanskii, Kinet. Catal. **30** , 561 (1989).
- [14] - T.Nakasawa, K.Yokoyama,V.Grismanovs,Y. Katano, S. Jitsukawa, J. Nucl. Mat. **307**, 1436 (2002).
- [15] - M. Karplus, J.Am.Chem.Soc. **85**, 2870 (1963).
- [16] - M.J.Minch, Conc.Magn.Teson. **6** , 41 (1994).
- [17] - M. Barfield, R.W. Steven, J.Am.Chem. Soc. **105**, 4191 (1983).
- [18] - P. Magdalena, J. Sadlej, Chem. Phys. **255**, 148 (2000).
- [19] - R.D. Wigglesworth, W.T. Raynes, S.P.A. Sauer, J. Oddershede, Mol .Phys. **94** , 851 (1998).

-
- [20] - W.T. Raynes, J. Geertsen, J. Oddershede, Chem. Phys.Lett. **197**, 516 (1992)
- [21] - J. Geertsen, J. Oddershede, W.T. Raynes, T.L. Marvin, Mol.Phys. **82**, 29(1994)
- [22] - H.Fukui, T.Baba,H.Inomata, K.Miura, H. Matsuda, Mol.Phys. **92**, 161 (1997).
- [23] - J. Kowalewski, Prog. NMR Spectr. **11**, 1 (1977).
- [24] - J. Kowalewski, A. Laaksonen, in Tehoretical Models of Chemical Bonding , Part. 3, Z.B. Maksic (Ed.) Springer, Berlin p. 386 (1991)
- [26] - A. Barszcewicz, M. Jaszunski, K. Trela-Kamienska, T. Helgaker, P. Jorgensen, O. Vahtras, Theor. Chem. Acta **87**, 19 (1993).
- [27] - S.A. Parera, H. Sekino, R.J. Barlett, J. Chem. **101**, 2186 (1994).
- [28] - S.A. Parera, R.J. Barlett, P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **117**, 8476 (1995).
- [29] - O.L. Malkina, D.R. Salahub, V.G. Malkin, J.Chem. Phys. 105 (1996)

Conclusion :

Nous avons examiné, dans la première partie de ce travail, l'évolution des grandeurs magnétiques de clusters présentant des liaisons hydrogène en prenant comme exemples les complexes des molécules d'eau et du fluorure d'hydrogène. La configuration géométrique la plus stable pour l'ensemble de ces clusters s'avère, après une optimisation au niveau MP2 utilisant la base étendue 6-311++G**, de forme cyclique où chaque atome lourd joue simultanément les rôles de donneur et d'accepteur de protons. Nos valeurs des susceptibilités magnétiques issues des calculs MP2 et DFT montrent une variation linéaire de ces grandeurs avec le nombre de monomères des clusters : le coefficient de corrélation étant voisin de valeur un. Les équations des droites obtenues semblent, par contre, dépendantes de la molécule de base de chaque cluster. Nous remarquons qu'en technique GIAO la constante d'écran du proton engagé dans la liaison hydrogène est surestimée, par les méthodes de la DFT, par rapport aux valeurs correspondantes trouvées en méthode MP2. L'inverse est par contre observé lorsqu'il s'agit des constantes d'écran du fluor qui sont tout à fait sous-estimées par les méthodes de la DFT. Dans le cadre de la technique CSGT, les constantes d'écran des protons sont légèrement surestimées par la méthode B3LYP. En revanche, c'est cette dernière méthode qui sous-estime ces mêmes grandeurs relatives aux noyaux des atomes de fluor, dans les agrégats (HF)_n. Nous comptons poursuivre ce travail en l'étendant notamment à l'étude des propriétés magnétiques de composés d'intérêt biologique, en présence de solvants.

Nous nous sommes intéressés, dans la seconde partie de notre travail, à l'évolution de la réaction d'hydrolyse de la molécule d'adénine et avons montré, dans le cadre du modèle de la supermolécule, que deux molécules d'eau sont nécessaires pour cela. Nous avons également montré que les propriétés magnétiques telles les constantes d'écran nucléaire et les constantes de couplages scalaire spin-spin sont à même de rendre compte de l'évolution du processus d'échange de protons qui s'opèrent entre les différentes molécules en présence. Nous comptons étendre ce travail à l'étude des réactions

d'échange isotopique qui interviennent, en particulier, dans les milieux astrophysique et biologique.

Annexe A :

Application de l'opérateur T associé à l'énergie cinétique en présence de champ magnétique à une orbitale atomique invariante de jauge (OAIJ) :

$$\text{L'expression d'une OAIJ étant : } \eta_t = \varphi_t \cdot \exp\left(\frac{-i.e}{\hbar.c} \cdot A_t \cdot r\right) \quad (\text{A-1})$$

L'application de l'opérateur associé à l'énergie cinétique \hat{T} à une OAIJ η_t s'écrit :

$$\hat{T}\eta_t = \omega_t \left[-i\hbar\vec{\nabla} + \frac{e}{c}(\bar{A} - \bar{A}_t) \right]^2 \varphi_t = \omega_t \hat{T}\varphi_t \quad (\text{A-2})$$

Soit :

$$\hat{T}\eta_t = \omega_t \left\{ -\hbar^2\Delta - i\hbar\frac{e}{c} \left[(\hat{A} - \hat{A}_t)\vec{\nabla} + \vec{\nabla}(\bar{A} - \bar{A}_t) + \frac{e^2}{c^2}(\bar{A} - \bar{A}_t)^2 \right] \right\} \varphi_t \quad (\text{A-3})$$

L'opérateur $\vec{\nabla}$ possédant les mêmes propriétés opérationnelles que l'opérateur de dérivation $\frac{d}{dx}$, et \bar{A}_t étant un vecteur constant

On a :

$$\vec{\nabla}(\bar{A} - \bar{A}_t)\varphi_t = \varphi_t\vec{\nabla}(\bar{A} - \bar{A}_t) + (\bar{A} - \bar{A}_t)\vec{\nabla}\varphi_t = \varphi_t \cdot (\vec{\nabla}\bar{A} - \nabla\bar{A}_t) + (\bar{A} - \bar{A}_t)\vec{\nabla}\varphi_t \quad (\text{A-4})$$

En choisissant la jauge de coulomb pour l'étude de l'action du champ magnétique ($\nabla A = 0$) et sachant que \bar{A}_t est un vecteur constant, on a :

$$\vec{\nabla}(\bar{A} - \bar{A}_t)\varphi_t = (\bar{A} - \bar{A}_t) \cdot \vec{\nabla}\varphi_t \quad (\text{A-5})$$

On obtient alors l'expression suivante :

$$\hat{T}\eta_t = \omega_t \left[T^{(0)} + \frac{\hbar e}{imc}(\bar{A} - \bar{A}_t)\vec{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2}(\bar{A} - \bar{A}_t)^2 \right] \varphi_t \quad (\text{A-6})$$

Où $\hat{T}^{(0)}$ est l'opérateur associé à l'énergie cinétique en absence de champ magnétique.

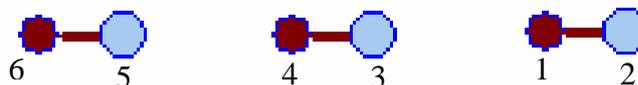
Annexes B :Les clusters de HF :Le trimère de HF : figure b symétrie Cs :

Fig. I-c':
Symétrie Cs
E = -300.85106244325 ua

Liaison	Longueur (Å)	Angle	valeur (degré)
1-2	0.92072174	2-1-3	0.0245
1-3	1.88794262	1-3-4	0.0935
3-4	0.92187629	3-4-5	0.1092
4-5	1.86919456	4-5-6	0.1064
5-6	0.91854042		
2-3	2.808664		
3-5	2.791070		
4-6	2.787734		
4-1	2.809818		

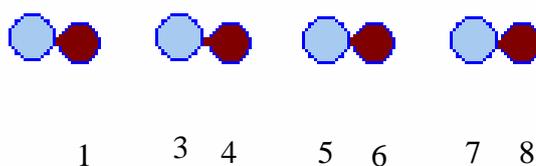
Le tétramère de HF : figure b symétrie C₁ :

Fig.I-d':
Symétrie C1
E = - 401.13955474457 ua

Liaison	Longueur (Å)	Angle	Valeur (degré)
1-2	0.92149667	3-1-2	10.14302668
1-3	1.85861051	4-3-1	10.14302668
3-4	0.92410605	5-4-3	10.14302668
4-5	1.79818051	6-5-4	10.14302668
5-6	0.92327548	7-6-5	10.14302668
6-7	1.84146461	8-7-6	10.14302668
7-8	0.91898819		

Le pentamère de HF : figure b symétrie C_1 :

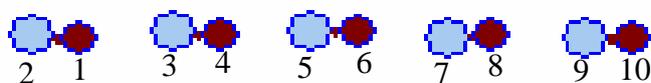


Fig.I-e':

Symétrie C_1

E = -501.42818649491 ua

Liaison	Longueur (Å)	Angle	Valeur (degré)
1-2	0.9219553	3-1-2	10.41682302
1-3	1.84149658	4-3-1	10.41682302
3-4	0.92510119	6-5-4	10.41682302
4-5	1.77503115	7-6-5	10.41682302
5-6	0.92551651	8-7-6	10.41682302
6-7	1.77302432	9-8-7	10.41682302
7-8	0.92355026	10-9-8	10.41682302
8-9	1.84374363		
9-10	0.91903403		

Les clusters de H_2O

Le dimère d'eau : la forme bifurquée :

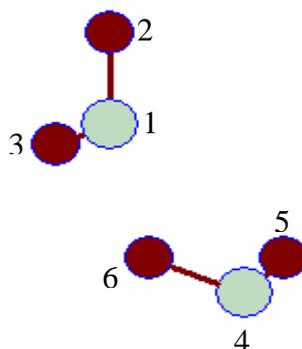


Fig.II-b':

Symétrie C_s

E = -152.55699779107 ua

Liaison	Longueur (Å)	Angle	Valeur (degré)
1-2	0.960266	2-1-3	103.86347038
1-3	0.960266	5-4-6	104.00000000
4-5	0.96051905		
4-6	0.96051905		
1-4	2.9689472		

Le trimère d'eau : figure a- cyclique symétrie C_{3h} :

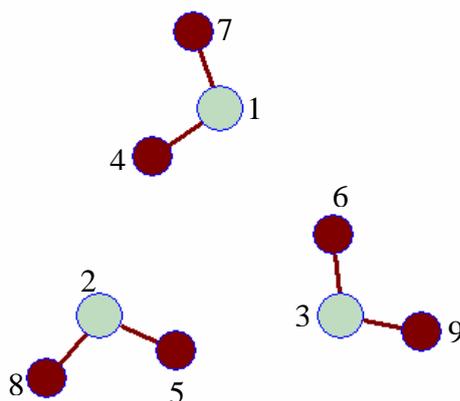


Fig.II-c':
Cyclique symétrie C_{3h}
E = -228.85008479034 ua

liaison	Longueur (Å)	Angle	Valeur (degré)
2-8	0.96001	2-1-3	60
2-5	0.96393	1-3-2	60
1-7	0.96001	3-2-1	60
1-4	0.96393	7-1-4	103.731
3-6	0.96393	8-2-5	103.731
3-9	0.96001	6-3-9	103.731
7-8	4.56932		
7-9	4.56932		
8-9	4.56932		
1-2	3.00837		
2-3	3.00837		
1-3	3.00837		

Le trimère d'eau : figure C - linéaire symétrie C_1 :

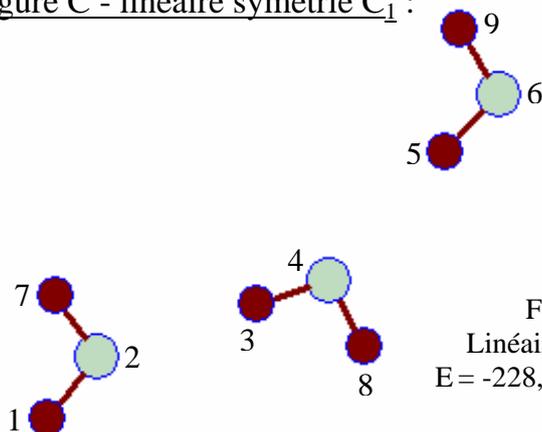


Fig.II-c'':
Linéaire symétrie C_1
E = -228,84340912091 ua

Liaison	Longueur (Å)	Angle	valeur (degré)
1-2	0.95988778	1-2-7	104.76163923
3-4	0.96634731	3-4-8	104.89447417
5-6	0.96707885	5-6-9	103.18898511
2-7	0.96021585	2-4-6	136.6770000
4-8	0.95881195	6-5-4	180.0000000
6-9	0.95834387	4-3-2	180.0000000
2-3	1.93533522		
4-5	1.93121643		

Le tétramère d'eau : figure b- linéaire symétrie C_1 :

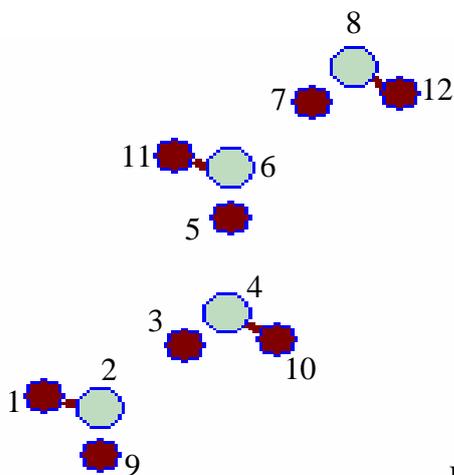


Fig.II-d':
Linéaire symétrie C_1
 $E_{MP2} = -305.12950867935$ ua

Liaison	Longueur (Å)	Angle	Valeur (degré)
1-2	0.96002690	1-2-9	104.76411347
3-4	0.96720146	3-4-10	105.04260865
5-6	0.96945158	5-6-11	104.88509054
7-8	0.96790296	7-8-12	103.12097905
2-9	0.96028019	4-6-8	135.71700000
4-10	0.95876562	2-4-6	132.24500000
6-11	0.95840441		
8-12	0.95831563		
2-3	1.91951411		
4-5	1.87589406		
6-7	1.91790512		

Le pentamère d'eau : figure b symétrie C_1 :

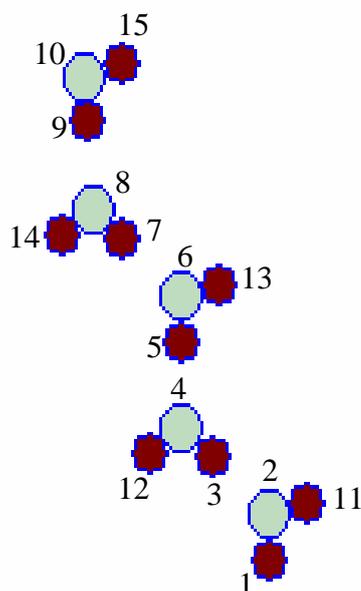


Fig.II-e':
Linéaire symétrie C_1
 $E_{MP2} = -381.415999824544ua$

Liaison	Longueur (Å)	Angle	Valeur (degré)
1-2	0.96010328	1-2-11	104.75806975
3-4	0.96759520	3-4-12	105.06946172
5-6	0.97063647	5-6-13	105.02917881
7-8	0.97066579	7-8-14	104.81680149
9-10	0.96836183	9-10-15	103.06853337
2-11	0.96029754	6-8-10	135.57000000
4-12	0.95883820	2-4-6	131.64200000
6-13	0.95840142	4-6-8	132.11300000
8-14	0.95834791		
10-15	0.95830757		
2-3	1.91194946		
4-5	1.85480700		
6-7	1.85590082		
8-9	1.91040777		

Annexes C : Contributions à l'écran σ (en ppm) –méthode GIAO et CSGT
base 6-311++G** :

I -Les clusters de HF :

1-Le monomère de HF :

Tableau I-1 :

Méthode		GIAO			CSGT	
		MP2	B3LYP	PW91	B3LYP	PW91
σ	σ_{xx}	22.87	23.61	23.43	24.68	24.45
	σ_{yy}	22.87	23.61	23.43	24.68	24.45
	σ_{zz}	44.15	44.14	44.18	44.14	44.18
σ_{H1}	σ_{xx}	396.13	374.99	376.79	352.85	355.91
	σ_{yy}	396.13	374.99	376.79	352.85	355.91
	σ_{zz}	481.27	481.87	481.91	481.87	481.91

2-Le dimère de HF :

Tableau I-2 :

Méthode		GIAO			CSGT	
		MP2	B3LYP	PW91	B3LYP	PW91
σ	σ_{xx}	19.32	20.04	19.90	22.04	21.84
	σ_{yy}	19.32	20.04	19.90	22.04	21.84
	σ_{zz}	47.97	47.96	47.96	47.96	47.96
σ_{H1}	σ_{xx}	400.21	378.85	380.52	365.91	368.18
	σ_{yy}	400.21	378.85	380.52	365.91	368.18
	σ_{zz}	482.63	483.21	483.24	483.21	483.24
σ_{F2}	σ_{xx}	393.78	373.09	375.18	357.36	360.49
	σ_{yy}	393.78	373.09	375.18	357.36	360.49
	σ_{zz}	482.95	483.52	483.54	483.52	483.54
σ_{F3}	σ_{xx}	21.38	22.05	21.87	22.95	22.73
	σ_{yy}	21.38	22.05	21.87	22.95	22.73
	σ_{zz}	44.28	44.25	44.28	44.25	44.28

3-Le trimère de HF:

Tableau I-3 :

Méthode		GIAO			CSGT	
		MP2	B3LYP	PW91	B3LYP	PW91
σ						
σ F1	σ_{xx}	418.99	400.33	401.90	391.88	393.77
	σ_{yy}	445.33	431.98	433.73	433.04	434.57
	σ_{zz}	371.38	345.17	348.69	337.18	340.95
σ F2	σ_{xx}	412.88	394.24	395.99	392.31	394.05
	σ_{yy}	451.44	438.09	439.64	432.60	434.28
	σ_{zz}	371.38	345.20	348.73	337.18	340.95
σ F3	σ_{xx}	464.62	453.93	455.57	453.18	454.68
	σ_{yy}	399.70	378.37	380.02	371.73	373.65
	σ_{zz}	371.38	345.18	348.71	337.18	340.95
σ H4	σ_{xx}	44.01	43.87	43.90	43.75	43.76
	σ_{yy}	21.21	21.75	21.64	23.57	23.41
	σ_{zz}	15.73	16.22	16.12	17.78	17.66
σ F5	σ_{xx}	28.92	29.25	29.15	29.49	29.36
	σ_{yy}	36.30	36.37	36.40	37.83	37.81
	σ_{zz}	15.73	16.23	16.13	17.78	17.66
σ H6	σ_{xx}	24.90	25.30	25.26	27.74	27.64
	σ_{yy}	40.32	40.31	40.28	39.58	39.54
	σ_{zz}	15.73	16.23	16.12	17.78	17.66

4-Le tétramère de HF :

Tableau I-4 :

Méthode		GIAO			CSGT	
		MP2	B3LYP	PW91	B3LYP	PW91
σ	σ_{xx}	455.35	440.80	442.62	439.66	441.30
	σ_{yy}	400.93	380.56	382.16	378.90	380.61
	σ_{zz}	368.65	342.12	345.54	335.71	339.23
σ F1	σ_{xx}	455.35	440.80	442.62	439.66	441.30
	σ_{yy}	400.93	380.56	382.16	378.90	380.61
	σ_{zz}	368.65	342.12	345.54	335.71	339.23
σ F2	σ_{xx}	400.93	380.56	382.16	378.90	380.61
	σ_{yy}	455.35	440.80	442.62	439.66	441.30
	σ_{zz}	368.65	342.12	345.54	335.71	339.23
σ F3	σ_{xx}	455.35	440.80	442.62	439.66	441.30
	σ_{yy}	400.93	380.56	382.16	378.90	380.61
	σ_{zz}	368.65	342.12	345.54	335.71	339.23
σ F4	σ_{xx}	400.93	380.56	382.16	378.90	380.61
	σ_{yy}	455.35	440.80	442.62	439.66	441.30
	σ_{zz}	368.65	342.12	345.54	335.71	339.23
σ H5	σ_{xx}	16.82	17.40	17.31	20.34	20.21
	σ_{yy}	45.92	45.74	45.74	45.04	45.03
	σ_{zz}	12.31	12.84	12.74	14.46	14.35
σ H6	σ_{xx}	45.92	45.74	45.74	45.04	45.03
	σ_{yy}	16.82	17.40	17.31	20.34	20.21
	σ_{zz}	12.31	12.84	12.74	14.46	14.35
σ H7	σ_{xx}	16.82	17.40	17.31	20.34	20.21
	σ_{yy}	45.92	45.74	45.74	45.04	45.03
	σ_{zz}	12.31	12.84	12.74	14.46	14.35
σ H8	σ_{xx}	45.92	45.74	45.74	45.04	45.03
	σ_{yy}	16.82	17.40	17.31	20.34	20.21
	σ_{zz}	12.31	12.84	12.74	14.46	14.35

5-Le pentamère de HF :

Tableau I-5 :

Méthode		GIAO		CSGT	
		B3LYP	PW91	B3LYP	PW91
σ	σ_{xx}	381.02	383.20	378.97	381.14
		438.54	439.70	439.45	440.47
		343.67	346.96	336.75	340.15
σ_{yy}	σ_{xx}	417.50	418.68	418.11	419.25
	σ_{yy}	402.01	404.16	400.32	402.37
	σ_{zz}	343.61	346.95	336.75	340.15
σ_{zz}	σ_{xx}	426.05	428.02	425.06	426.82
	σ_{yy}	393.64	395.01	393.37	394.80
	σ_{zz}	343.56	346.90	336.75	340.15
σ_{F1}	σ_{xx}	375.74	377.45	374.68	376.46
	σ_{yy}	443.78	445.43	443.74	445.15
	σ_{zz}	343.68	347.00	336.75	340.15
σ_{F2}	σ_{xx}	448.58	449.92	449.24	450.37
	σ_{yy}	370.98	372.97	369.18	371.25
	σ_{zz}	343.58	346.91	336.75	340.15
σ_{F3}	σ_{xx}	23.76	23.68	25.31	25.21
	σ_{yy}	38.14	38.12	39.10	39.06
	σ_{zz}	11.43	11.33	13.14	13.03
σ_{F4}	σ_{xx}	27.97	27.93	30.11	30.04
	σ_{yy}	33.93	33.88	34.30	34.23
	σ_{zz}	11.44	11.34	13.14	13.03
σ_{F5}	σ_{xx}	42.95	42.94	42.48	42.45
	σ_{yy}	18.94	18.86	21.93	21.82
	σ_{zz}	11.43	11.33	13.14	13.03
σ_{H6}	σ_{xx}	14.51	14.41	17.67	17.54
	σ_{yy}	47.40	47.40	46.74	46.73
	σ_{zz}	11.44	11.34	13.14	13.03
σ_{H7}	σ_{xx}	45.56	45.56	45.45	45.43
	σ_{yy}	16.35	16.25	18.96	18.83
	σ_{zz}	11.43	11.33	13.14	13.03
σ_{H8}	σ_{xx}				
	σ_{yy}				
	σ_{zz}				
σ_{H9}	σ_{xx}				
	σ_{yy}				
	σ_{zz}				
σ_{H10}	σ_{xx}				
	σ_{yy}				
	σ_{zz}				

II -Les clusters de H₂O :

1-Le monomère d'eau :

Tableau II-1 :

Méthode		GIAO			CSGT	
		MP2	B3LYP	PW91	B3LYP	PW91
σ	σ_{xx}	24.14	24.81	24.66	23.84	23.69
	σ_{yy}	39.15	39.27	39.24	37.83	37.81
	σ_{zz}	30.96	31.37	31.29	30.29	30.17
σ H	σ_{xx}	321.49	299.72	301.56	274.52	278.13
	σ_{yy}	372.90	358.00	359.59	343.40	346.04
	σ_{zz}	337.75	313.81	314.97	294.21	296.79

Le dimère d'eau :

Tableau II-2 :

Méthode		GIAO			CSGT	
		MP2	B3LYP	PW91	B3LYP	PW91
σ	σ_{xx}	48.84	48.40	48.46	46.10	46.19
	σ_{yy}	17.36	17.99	17.91	18.97	18.86
	σ_{zz}	18.96	19.76	19.66	20.34	20.18
	σ_{moy}	28.39	28.72	28.68	28.47	28.41
σ O2	σ_{xx}	333.74	310.67	312.22	295.25	298.04
	σ_{yy}	367.10	346.63	348.90	335.85	338.76
	σ_{zz}	319.58	295.22	297.85	284.27	287.44
	σ_{moy}	340.14	317.51	319.66	305.12	308.08
σ O3	σ_{xx}	369.62	350.69	351.77	332.33	334.68
	σ_{yy}	315.47	292.53	295.00	274.86	278.34
	σ_{zz}	342.22	321.97	323.34	313.18	315.27
	σ_{moy}	342.44	321.73	323.37	306.79	309.43
σ H4	σ_{xx}	28.93	29.42	29.29	28.14	28.00
	σ_{yy}	37.05	37.15	37.14	35.98	35.96
	σ_{zz}	26.38	26.87	26.74	25.94	25.80
	σ_{moy}	30.79	31.15	31.06	30.02	29.92
σ H5	σ_{xx}	28.64	29.15	29.02	27.88	27.73
	σ_{yy}	38.27	38.28	38.29	37.12	37.12
	σ_{zz}	25.44	26.01	25.85	25.04	24.88
	σ_{moy}	30.78	31.15	31.05	30.01	29.91
σ H6	σ_{xx}	30.52	31.32	31.14	30.25	30.04
	σ_{yy}	24.34	25.09	24.92	24.14	23.95
	σ_{zz}	40.45	40.27	40.33	39.29	39.33
	σ_{moy}	31.77	32.23	32.13	31.23	31.11

Le trimère d'eau :

Tableau II-3 :

Méthode		GIAO			CSGT	
		MP2	B3LYP	PW91	B3LYP	PW91
σ	σ_{xx}	363.34	344.13	345.94	335.90	338.22
	σ_{yy}	323.22	299.75	302.04	290.92	294.03
	σ_{zz}	312.97	289.20	292.24	278.91	282.57
$\sigma O1$	σ_{xx}	339.90	318.89	320.80	308.62	311.23
	σ_{yy}	350.19	329.07	331.05	320.56	323.27
	σ_{zz}	312.06	288.05	291.03	278.15	281.72
$\sigma O2$	σ_{xx}	327.45	304.24	306.45	296.99	300.03
	σ_{yy}	359.51	340.26	342.00	330.18	332.49
	σ_{zz}	313.36	289.21	292.15	279.04	282.59
$\sigma O3$	σ_{xx}	32.48	32.45	32.48	32.25	32.26
	σ_{yy}	33.92	34.07	34.00	32.62	32.55
	σ_{zz}	16.18	16.67	16.56	16.31	16.20
$\sigma H4$	σ_{xx}	22.83	23.34	23.23	22.95	22.82
	σ_{yy}	43.59	43.22	43.30	41.93	42.00
	σ_{zz}	16.01	16.48	16.38	16.20	16.09
$\sigma H5$	σ_{xx}	43.98	43.70	43.73	41.88	41.90
	σ_{yy}	22.63	23.06	22.98	23.15	23.05
	σ_{zz}	16.68	17.17	17.06	16.70	16.59
$\sigma H6$	σ_{xx}	24.76	25.60	25.39	24.80	24.56
	σ_{yy}	37.54	37.65	37.61	36.26	36.22
	σ_{zz}	30.88	31.08	31.02	30.35	30.27
$\sigma H7$	σ_{xx}	36.12	36.21	36.17	34.99	34.95
	σ_{yy}	27.18	27.99	27.79	27.00	26.76
	σ_{zz}	30.29	30.55	30.49	29.74	29.65
$\sigma H8$	σ_{xx}	32.94	33.42	33.30	32.18	32.04
	σ_{yy}	30.05	30.49	30.38	29.53	29.40
	σ_{zz}	30.33	30.58	30.51	29.79	29.70
$\sigma H9$	σ_{xx}					
	σ_{yy}					
	σ_{zz}					

Le tétramère d'eau :

Tableau II-4 :

σ		Méthode	GIAO			CSGT	
			MP2	B3LYP	PW91	B3LYP	PW91
σO1	σ _{xx}		344.90	321.86	323.96	315.15	317.79
	σ _{yy}		330.72	308.50	311.03	300.39	303.44
	σ _{zz}		309.65	285.34	288.70	278.26	282.01
σH2	σ _{xx}		45.12	44.71	44.80	43.40	43.45
	σ _{yy}		18.46	18.98	18.87	19.42	19.31
	σ _{zz}		13.24	13.82	13.70	13.89	13.77
σO3	σ _{xx}		330.77	308.56	311.09	300.47	303.52
	σ _{yy}		344.92	321.88	323.98	315.17	317.81
	σ _{zz}		309.63	285.32	288.68	278.23	281.98
σH4	σ _{xx}		18.47	18.98	18.87	19.43	19.31
	σ _{yy}		45.12	44.71	44.80	43.40	43.45
	σ _{zz}		13.24	13.81	13.70	13.88	13.76
σO5	σ _{xx}		344.91	321.87	323.97	315.16	317.81
	σ _{yy}		330.77	308.56	311.10	300.47	303.52
	σ _{zz}		309.63	285.32	288.68	278.23	281.99
σH6	σ _{xx}		45.12	44.71	44.80	43.40	43.45
	σ _{yy}		18.47	18.98	18.87	19.43	19.31
	σ _{zz}		13.24	13.81	13.70	13.88	13.76
σO7	σ _{xx}		330.77	308.57	311.10	300.48	303.53
	σ _{yy}		344.92	321.88	323.98	315.17	317.81
	σ _{zz}		309.60	285.30	288.66	278.21	281.96
σH8	σ _{xx}		18.46	18.98	18.87	19.43	19.31
	σ _{yy}		45.12	44.71	44.80	43.40	43.45
	σ _{zz}		13.23	13.81	13.69	13.88	13.76
σH9	σ _{xx}		26.29	27.15	26.93	26.12	25.87
	σ _{yy}		34.43	34.63	34.56	33.45	33.38
	σ _{zz}		32.34	32.47	32.43	31.78	31.71
σH10	σ _{xx}		34.46	34.66	34.59	33.47	33.41
	σ _{yy}		26.29	27.15	26.93	26.12	25.87
	σ _{zz}		32.31	32.44	32.41	31.75	31.68
σH11	σ _{xx}		26.29	27.15	26.93	26.12	25.86
	σ _{yy}		34.46	34.66	34.59	33.47	33.40
	σ _{zz}		32.31	32.45	32.41	31.75	31.68
σH12	σ _{xx}		34.47	34.66	34.60	33.48	33.41
	σ _{yy}		26.29	27.15	26.93	26.12	25.86
	σ _{zz}		32.30	32.44	32.40	31.75	31.68

Le pentamère d'eau :

Tableau 2-5 :

σ		GIAO		CSGT	
		B3LYP	PW91	B3LYP	MPW1PW91
Méthode					
σO1	σ_{xx}	302.26	304.73	293.91	297.04
	σ_{yy}	323.91	326.56	317.79	320.68
	σ_{zz}	281.53	285.27	275.97	279.97
σO2	σ_{xx}	328.14	330.53	322.16	324.80
	σ_{yy}	297.28	299.90	289.28	292.53
	σ_{zz}	282.76	286.47	277.80	281.70
σO3	σ_{xx}	297.60	300.45	290.24	293.59
	σ_{yy}	327.11	329.23	320.32	322.85
	σ_{zz}	283.23	286.90	278.24	282.15
σO4	σ_{xx}	320.61	322.65	313.33	315.95
	σ_{yy}	303.97	306.87	297.25	300.56
	σ_{zz}	282.89	286.56	277.86	281.80
σO5	σ_{xx}	320.15	322.75	314.22	317.18
	σ_{yy}	311.34	313.42	302.01	304.83
	σ_{zz}	279.43	283.19	273.53	277.59
σH6	σ_{xx}	27.39	27.36	27.48	27.42
	σ_{yy}	35.56	35.55	34.82	34.81
	σ_{zz}	13.06	12.94	13.42	13.29
σH7	σ_{xx}	44.13	44.18	42.71	42.75
	σ_{yy}	18.62	18.53	19.40	19.29
	σ_{zz}	12.91	12.79	13.34	13.21
σH8	σ_{xx}	15.14	15.02	16.14	16.01
	σ_{yy}	47.49	47.58	45.82	45.89
	σ_{zz}	12.93	12.80	13.39	13.26
σH9	σ_{xx}	44.77	44.85	43.36	43.41
	σ_{yy}	17.88	17.77	18.62	18.50
	σ_{zz}	12.93	12.80	13.41	13.28
σH10	σ_{xx}	26.21	26.15	26.31	26.24
	σ_{yy}	36.75	36.78	35.91	35.92
	σ_{zz}	12.56	12.44	13.05	12.92
	σ_{mov}	25.17	25.12	25.09	25.03
σH11	σ_{xx}	28.03	27.84	26.99	26.77
	σ_{yy}	35.06	34.98	33.80	33.70
	σ_{zz}	31.75	31.69	31.08	30.99
σH12	σ_{xx}	31.77	31.62	30.57	30.40
	σ_{yy}	29.80	29.66	28.73	28.56
	σ_{zz}	32.74	32.71	32.04	31.98
σH13	σ_{xx}	32.59	32.50	31.46	31.35
	σ_{yy}	28.90	28.70	27.75	27.52
	σ_{zz}	32.85	32.83	32.19	32.13
σH14	σ_{xx}	26.97	26.74	25.87	25.60
	σ_{yy}	34.59	34.53	33.40	33.33
	σ_{zz}	32.77	32.74	32.08	32.02
σH15	σ_{xx}	37.54	37.50	36.35	36.31
	σ_{yy}	26.78	26.57	25.68	25.42
	σ_{zz}	30.49	30.41	29.83	29.72

Annexe D:**Contribution du Contact de Fermi au couplage J (Hz) :**

Couples d'atomes	Etapas du processus d'échange de protons		
	I	II	III
1-14	52.71	51.48	-1.62
14-20	3.72	5.35	-64.26
17-16	-65.67	-12.31	1.83
16-7	-2.22	36.37	64.01
20-19	-65.80	-55.88	6.32
19-17	2.89	4.47	-64.85

Contribution spin-dipôle au couplage J (SD) :

Couples d'atomes	Etapas du processus d'échange de protons		
	I	II	III
1-14	0.88	0.10	0.27
14-20	-0.16	-0.10	0.22
17-16	0.18	0.23	-0.12
16-7	0.20	0.25	0.20
20-19	0.14	0.33	-0.34
19-17	-0.28	-0.09	0.12

Contribution Paramagnétique spin-orbite (PSO) au couplage J (Hz):

Couples d'atomes	Etapes du processus d'échange de protons		
	I	II	III
1-14	0.72	0.46	-0.30
14-20	0.66	0.92	-5.55
17-16	-5.92	0.78	0.50
16-7	-0.29	0.06	0.85
20-19	-6.58	-3.25	0.71
19-17	0.59	0.68	-6.04

Contribution diamagnétique spin-orbite (DSO) au couplage J (Hz):

Couples d'atomes	Etapes du processus d'échange de protons		
	I	II	III
1-14	0.37	0.39	0.42
14-20	-0.52	-0.61	-0.34
17-16	-0.29	-0.62	-0.45
16-7	0.38	0.41	0.28
20-19	-0.31	-0.44	-0.63
19-17	-0.56	-0.68	-0.32