



HAL
open science

Modélisation statique et dynamique de cations lanthanides et actinides en solution

Aude Marjolin

► **To cite this version:**

Aude Marjolin. Modélisation statique et dynamique de cations lanthanides et actinides en solution. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66425 . tel-00833263

HAL Id: tel-00833263

<https://theses.hal.science/tel-00833263>

Submitted on 12 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Ecole Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre

Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616)

présentée par

Aude MARJOLIN

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

**MODELISATION STATIQUE ET DYNAMIQUE DE
CATIONS LANTHANIDES ET ACTINIDES EN
SOLUTION**

Soutenue le 19 septembre 2012, devant le jury composé de :

Pr. Paul Popelier, The University of Manchester.....RAPPORTEUR

Dr. Manuel Ruiz-Lopez, CNRS Nancy – Université.....RAPPORTEUR

Dr. Christophe den Auwer, Université de Nice Sophia Antipolis.....EXAMINATEUR

Dr. Lilian Chong, University of Pittsburgh.....EXAMINATEUR

Pr. Rodolphe Vuilleumier, ENS-Pasteur.....EXAMINATEUR

Dr Jean-Pierre Dognon, DSM/IRAMIS/SIS2M/LCCEf.....correspondant CEA

Pr. Jean-Philip Piquemal, Université Pierre et Marie Curie.....Directeur de thèse

Université Pierre & Marie Curie - Paris 6
Bureau d'accueil, inscription des doctorants et
base de données, Esc G, 2ème étage
15 rue de l'école de médecine
75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 42 34 68 35
Fax : 01 42 34 68 40
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 42 34 69 54
Tél. pour les étudiants de EM à MON : 01 42 34 68 41
Tél. pour les étudiants de MOO à Z : 01 42 34 68 51

Remerciements

Un projet de thèse, en collaboration entre deux laboratoires, deux centres, deux directeurs, pouvait s'annoncer doublement compliqué ! Cependant, il s'est avéré être doublement gratifiant. . .

Je vais tout d'abord remercier Olivier Parisel, directeur du Laboratoire de Chimie Théorique, et Michel Ephritikine, directeur du Laboratoire de Chimie de Coordination des Éléments-f, de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire ; d'autant que même après être partie plusieurs fois, je revenais toujours !

Merci ensuite à Jean-Philip Piquemal et Jean-Pierre Dognon, mes directeurs de thèse, et ce, pour tellement de choses : les discussions scientifiques, celles pas scientifiques du tout, leur enthousiasme, leur confiance en moi projet après projet, et surtout leur gentillesse.

Un énorme merci à Christophe Gourlaouen pour tout le temps qu'il m'a consacré. Il a toujours été présent au moindre « bug » (dans un calcul ou sur une imprimante) avec une patience infinie et un immense sourire !

Merci aussi à deux très proches collaborateurs : Mohad Gresh et Carine Clavaquéra pour leur implication au cours de cette thèse, qui allait bien au-delà d'une simple coopération scientifique.

Merci au Professeur Pengyu Ren et son équipe à l'Université du Texas à Austin, pour leur formidable accueil pendant un mois ; et bien sûr merci à Jean-Philip et Jean-Pierre de m'avoir donnée cette opportunité.

Un « non-merci » bien particulier à Marie-France Couret, qui ne veut pas que je la remercie pour tout ce qu'elle a fait pour moi !

Merci enfin à tous les membres du LCF et du LCCF, ceux que j'ai rencontrés il y a déjà plus de cinq ans : Benoît pour les discussions, même celles dont je ne me souviens pas, ainsi que pour un accueil chaleureux un certain après midi ; Yves et Françoise pour les chocolats qui inspirent ; Jean-Claude pour les innombrables histoires drôles et autres jeux de mots ; Rodolphe pour les marches « labo-bus » de l'après midi, et tous les autres pour plusieurs années de chouettes moments !

Merci à tous les « expérimentateurs » du LCCF (le mauvais côté de la force) pour les chasses à l'oie, les théories sur l'importance du \mathcal{H} et autres idées farfelues !

Enfin, merci à Aurélie (ma confidente et mon rayon de soleil), à Lolo (et son cubi d'avoir été là pour moi), à Amélie (pour sa présence et nos duos), à Julia (qui me fait voir la vie en couleurs), Robin, Inès, Hassan, Elisa, MLB, Éléonore, Abdou... plus que des collègues : des amis !

Merci à Malika, Céline et Gaby, pour notre soutien mutuel cette année !

Merci à Marraine, ma fée pour ses pensées.

Merci à toi.

Et puis surtout, je veux remercier mes parents pour leur soutien indéfectible et leur présence malgré la distance. Merci de m'avoir aidée à être qui je suis.

A Axelle D. Marjolin

Sommaire

<i>Introduction.....</i>	<i>1</i>
<i>La chimie des éléments-f.....</i>	<i>9</i>
<i>Méthodes de chimie théorique</i>	<i>23</i>
<i>Analyse de l'énergie d'interaction.....</i>	<i>57</i>
<i>Développement de champs de forces polarisables.....</i>	<i>117</i>
<i>Analyses topologiques de complexes d'éléments-f.....</i>	<i>217</i>
<i>Conclusion.....</i>	<i>271</i>

Introduction

“Victorious warriors win first and then go to war, while defeated warriors go to war first and then seek to win.”

Sun Tzu in The Art of War

INTRODUCTION

Depuis sa création le 18 octobre 1945, le Commissariat à l’Energie Atomique (CEA) a eu pour mission de mener les recherches dans le domaine de l’énergie nucléaire. Ses applications étaient principalement d’ordre industriel : de la production d’électricité en association avec les organismes Electricité De France (EDF) et Aréva, jusqu’au retraitement du combustible nucléaire usé. Parallèlement, le CEA est aussi engagé dans les programmes de défense nationale. Le premier centre du Commissariat à l’Energie Atomique, ouvert à Marcoule, a donc pour double fonction la production de combustible nucléaire dans ce cadre, ainsi que le retraitement des déchets nucléaires.

La mise en fonction du centre d’études nucléaires de Saclay en 1952 va élargir le champ de recherche du CEA. La recherche fondamentale en physique des particules ou en physique nucléaire prend alors autant d’ampleur que la recherche nucléaire dans les années soixante. Aujourd’hui, les sciences du vivant, l’astrophysique, la physique des particules, l’interaction rayonnement-matière, la recherche technologique, le climat et l’environnement sont autant de domaines étudiés sur le centre de Saclay.

Le retraitement du combustible nucléaire usé

Le retraitement du combustible nucléaire usé est un axe majeur de la recherche du CEA. Plusieurs équipes, situées dans les différents centres, travaillent d’une part à la récupération de la matière encore utilisable que sont le Plutonium et l’Uranium, afin de les recycler et les introduire à nouveau dans le cycle du combustible ; et d’autre part au tri des déchets radioactifs non récupérables puis à leur stockage. Ces déchets sont surtout constitués de lanthanides mais aussi de deux actinides mineurs fortement radioactifs : l’Américium et le Curium.

Si la première étape de récupération des produits recyclables est bien maîtrisée dans le procédé PUREX (*PlUtonium - URanium EXtraction*), l’extraction sélective des actinides mineurs reste un enjeu de la chimie de séparation poussée. La stratégie appliquée dite de « partitionnement et transmutation¹ », vise à réduire la radio-toxicité à

long terme des actinides en les transmutant en éléments plus stables par irradiation. Or les lanthanides aussi présents (Lanthane, Europium) possèdent des sections de surface d'absorption de neutrons plus grandes que les actinides trivalents et interfèreraient donc avec le processus de transmutation.

Il a été démontré qu'une telle séparation peut se faire par complexation sélective de cations par un ligand organique. Aussi, plusieurs études expérimentales visant à optimiser ces agents complexant ont déjà mis en avant un certain nombre de critères qui doivent être respectés² : outre la complexation préférentielle à un cation actinide trivalent par rapport à un cation lanthanide, ces ligands doivent aussi être solubles dans le milieu d'extraction (acide concentré) et stable vis-à-vis de réaction d'hydrolyse et de radiolyse et surtout présenter une cinétique adaptée à un procédé industriel.

L'apport d'une approche théorique

Bien que certaines études expérimentales aient déjà démontré par exemple la préférence de certains ligands azotés³ pour les actinides trivalents par rapport aux lanthanides, elles sont toujours en cours afin d'optimiser ces agents extractant⁴. Toutefois, de par leur nature sensible (haute radioactivité, toxicité) mais aussi leur faible abondance, la recherche expérimentale sur les éléments-f et leurs composés reste délicate.

En revanche, une approche théorique pourrait apporter une alternative à l'expérience en permettant dans un premier temps d'expliquer le phénomène de sélectivité des agents extractant. Dans un deuxième temps, forte de ces connaissances, la théorie serait capable de proposer une approche prédictive qui permettrait de discriminer en amont de l'expérience, les composés les plus performants ; ce qui améliorerait l'efficacité des procédés de séparation et d'extraction.

L'objectif de cette thèse est de proposer une approche théorique intégrée afin d'étudier les éléments-f et leurs composés, plus particulièrement dans le cadre de l'extraction.

Notre but étant d'être à la fois explicatif et prédictif, nous développerons et appliquerons plusieurs méthodes qui permettraient de comprendre le comportement physico-chimique des lanthanides et des actinides dans un environnement donné, puis de le prévoir dans des contextes différents.

En effet, la chimie théorique fait intervenir deux grandes classes de méthodes que sont la chimie quantique et la modélisation moléculaire. La première est basée sur une description quantifiée de la structure électronique, et est donc très précise malgré les nécessaires niveaux d'approximations.

Cependant, les méthodes quantiques sont peu appropriées à l'étude de systèmes complexes de grande taille et de leur environnement en raison d'un coût computationnel trop élevé. De plus, pour ces mêmes raisons de temps de calcul, elle inclut rarement la composante temps, limitant ainsi l'utilisation de simulations dynamiques *ab initio*.

A l'inverse, si la mécanique moléculaire est, *a priori*, beaucoup moins précise, étant basée sur des modèles empiriques ou issus de la mécanique classique, elle permet la modélisation de systèmes réels et surtout le suivi de leur évolution au cours du temps.

Afin d'étudier les éléments-f dans le cadre de leurs applications (agent de contraste en imagerie médicale, agent extractant pour la séparation...) nous devons nous diriger vers les méthodes classiques. Or peu d'entre elles ont été développées spécifiquement pour les lanthanides et/ou les actinides, c.à.d. en tentant de prendre en compte leurs spécificités physico-chimiques (fort effet polarisant, nombre de coordination variable) ou leur réactivité particulière (échange de ligand et transfert de charge).

Le développement d'une méthodologie

Nous avons choisi d'élaborer une méthodologie complète, basée à la fois sur des approches quantiques et sur des simulations de dynamique moléculaire classique. En effet, pour tenter d'expliquer et de prévoir le phénomène de sélectivité, notamment dans le protocole de séparation de lanthanides et d'actinides trivalents, nous avons à notre portée des moyens d'investigation permettant d'« interpréter » les structures électroniques ou d'analyser les différentes composantes énergétiques d'un système en interaction.

Dans un premier temps, nous proposons une étude complète de l'énergie d'interaction du système modèle : d'une part en la calculant à divers niveaux de théorie et d'autre part en la décomposant et en analysant ses différentes contributions afin d'interpréter la nature de liaison chimique dans les systèmes d'éléments-f.

Par ailleurs, les résultats obtenus nous permettront d'établir des données de référence nécessaires à la paramétrisation des champs de forces. Nous avons aussi pour but de mettre sur pied un protocole systématique qui commence par l'acquisition de ces données et qui se poursuivra dans le développement des potentiels polarisables pour les lanthanides et les actinides.

En effet, nous proposons l'extension des champs de forces polarisables SIBFA (*Sum of Interactions Between Fragments Ab initio computed*) et AMOEBA (*Atomic Multipoles Optimized Energetics for Biomolecular Applications*) aux éléments-f. Ces deux modèles sont entièrement paramétrés sur des données quantiques, calculées sur des systèmes modèles de petite taille. Puisque qu'ils sont définis de manière atomique, les paramètres obtenus sur le système modèle sont transférables à tous les systèmes d'éléments-f. Cette approche de paramétrisation *ab initio* a pour avantage de nous affranchir le plus possible de données expérimentales, qui sont très rares pour les éléments-f.

Ainsi, dans une deuxième partie, nous nous attelons à paramétrer et valider la transférabilité des paramètres des champs de forces du modèle initial à des systèmes de plus en plus complexes. Ceci sera accompli en confrontant les résultats des simulations de dynamique moléculaires effectuées avec les paramètres obtenus, à des grandeurs structurales ou thermodynamiques déterminées grâce à l'expérience ou issues de calculs

quantiques. En effet, la dernière étape de validation des paramètres est aussi une première étape d'application car nous calculons pour la première fois les énergies libres d'hydratation de Gibbs des cations d'éléments-f. Le potentiel développé de cette manière pourra donc être employé pour la modélisation de systèmes réels d'intérêt pour le CEA.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons appliqué des méthodes topologiques permettant une visualisation de la liaison chimique - covalente et non covalente – dans des systèmes modèles et réels de lanthanides et d'actinides. Ces approches se veulent complémentaires mais surtout plus « chimiquement » intuitives que celles présentées dans la première partie.

Choix des cations d'éléments-f pour une étude systématique

L'enjeu majeur de cette thèse est le développement des champs de forces polarisables pour les éléments-f en vue de modéliser des complexes de lanthanides ou d'actinides. Il s'agit plus particulièrement, des systèmes issus des protocoles de retraitement du combustible nucléaire usé qui font intervenir les cations Am(III), Cm(III) et Eu(III). Ces éléments seront par conséquent *de facto* au cœur de notre étude.

Par ailleurs, des travaux précédents avaient déjà pour but l'extension du champ de forces AMOEBA à certains cations d'éléments-f, notamment La(III), Eu(III) et Gd(III)⁵. Ce dernier cation avait une application directe au sein d'un agent de contraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) qui a donc été étudié dans un deuxième temps⁶. Les simulations de dynamique moléculaire effectuées dans le cadre de ces études étaient basées sur une approche en gouttelette confinée. Elles donnaient néanmoins des résultats (nombres de coordination, temps de résidence...) très comparables aux valeurs expérimentales et démontraient la fiabilité du modèle sur des systèmes de lanthanides.

Cependant le champ de forces AMOEBA permet à présent d'effectuer des simulations de dynamique moléculaire en conditions périodiques. De plus, le terme de polarisation explicite du potentiel est maintenant paramétré pour chaque cation, suite aux travaux menés sur les cations divalents Ca(II) et Mg(II)⁷. Ces modifications dans le modèle ont entraîné une re-paramétrisation du potentiel pour les cations Eu(III), La(III) et Gd(III) dans le cadre de notre étude.

Outre les éléments cités ci-dessus, dont les applications nous intéressent directement, nous avons choisi d'inclure d'autres cations dans notre approche : par exemple, le cation Eu(II), bien que de charge différente, est iso électronique à Gd(III). De plus, c'est un degré d'oxydation stable de l'Europium qui peut donc former deux types de cations Eu(III) et Eu(II). Les propriétés physico-chimiques de ces cations devraient être différentes en raison de leur structure électronique à couche ouverte et semi-pleine dans le cas de Eu(II).

Tous ces cations sont donc des systèmes à couche ouverte : de configuration nf^7 pour Eu(II), Gd(III) et son homologue actinide Cm(III), et nf^6 dans le cas du lanthanide Eu(III) et de l'actinide Am(III). Cependant leur nature quantique est différente : en effet, malgré la présence d'électrons célibataires, la configuration haut spin de Eu(II), Gd(III) et Cm(III) fait de l'état fondamental de ces cations un état mono-configurationnel. En revanche, les six électrons célibataires des cations Eu(III) et Am(III) génèrent un certain nombre de configurations proches en énergie et font *de facto* de l'état fondamental, un état multi-configurationnel.

L'étude de ces systèmes, surtout au niveau quantique, est donc complexe et nécessite au préalable d'avoir établi et validé une méthodologie sur des éléments-f de configuration électronique plus simple, tels que les cations à couche fermée : nf^0 - La(III), Ac(III) et Th(IV) - et nf^{14} - Lu(III) et Lr(III).

Ainsi, au cours de cette thèse, chacune des études menées a inclus de manière quasi-systématique les cations lanthanides La(III), Eu(III), Eu(II), Gd(III) et Lu(III) et actinides Ac(III), Th(IV), Am(III), Cm(III) et Lr(III).

Bibliographie

1. (a) Proceedings of the 5th OECD/NEA Information Exchange Meeting, M., Belgium, Nov 25-27, 1998; (b) Madic, C.; Hudson, M. J.; Liljenzin, J. O.; Glatz, J. P.; Nannicini, R.; Facchini, A.; Kolarik, Z.; Odoj, R., New Partitioning Techniques for Minor Actinides Final report, EUR 19149. *Nuclear Science and Technology* 2000
2. Hubscher-Bruder, V.; Haddaoui, J.; Bouhroum, S.; Arnaud-Neu, F., Recognition of Some Lanthanides, Actinides, and Transition- and Heavy-Metal Cations by N-Donor Ligands: Thermodynamic and Kinetic Aspects. *Inorg Chem* 2010, *49*, 1363–1371.
3. Dam, H. H.; Reinhoudt, D. N.; Verboom, W., Multicoordinate ligands for actinide/lanthanide separations. *Chem Soc Rev* 2007, *36*, 367–377.
4. Miguiditchian, M.; Guillaneux, D.; Guillaumont, D.; Moisy, P.; Madic, C.; Jensen, M. P.; Nash, K. L., Thermodynamic Study of the Complexation of Trivalent Actinide and Lanthanide Cations by ADPTZ, a Tridentate N-Donor Ligand. *Inorg Chem* 2005, *44*, 1404–1412.
5. Clavaguera, C.; Pollet, R.; Soudan, J. M.; Brenner, V.; Dognon, J. P., Molecular dynamics study of the hydration of lanthanum(III) and europium(III) including many-body effects. *J Phys Chem B* 2005, *109* (16), 7614-7616.
6. Clavaguera, C.; Sansot, E.; Calvo, F.; Dognon, J. P., Gd(III) polyaminocarboxylate chelate: Realistic many-body molecular dynamics simulations for molecular imaging applications. *J Phys Chem B* 2006, *110* (26), 12848-12851.
7. Piquemal, J. P.; Perera, L.; Cisneros, G. A.; Ren, P. Y.; Pedersen, L. G.; Darden, T. A., Towards accurate solvation dynamics of divalent cations in water using the polarizable amoeba force field: From energetics to structure. *J Chem Phys* 2006, *125* (5).

*La Chimie des
Éléments-f*

*“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now
is the time to understand more, so that we may fear less.”*

Marie Curie

Table des Matières

LA CHIMIE DES ELEMENT-F	11
1. La chimie des éléments-f	11
2. Les caractéristiques physico-chimiques des lanthanides	13
a. Structure électronique	13
b. Les ions lanthanoides	14
c. Nombre d'hydratation.....	15
3. Les caractéristiques physico-chimiques des actinides	16
a. Propriétés	16
b. Structure électronique.....	16
c. Les effets relativistes	17
d. Les ions actinides	18
Liste des Figures.....	19
Liste des Tableaux	21

LA CHIMIE DES ELEMENT-F

Les éléments-f sont des éléments assez peu connus car leur utilisation a été longtemps restreinte aux domaines fermés du nucléaire : la défense et l'énergie. Cependant, depuis quelques années on les retrouve au cœur d'applications de plus en plus nombreuses et surtout variées, telles que l'imagerie médicale (agents de contraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique, marqueurs luminescents pour les protéines), la catalyse en synthèse organique, les diodes organiques électroluminescentes et bien sûr la chimie nucléaire (retraitement, stockage, toxicologie).

Au fil des années, la recherche fondamentale a révélé que les lanthanides et les actinides sont très différents des métaux de transitions. Ils ont des propriétés physico-chimiques particulières, fortement liées à leur nature intrinsèque, lesquelles propriétés ont toutes leur importance dans la chimie des ces éléments.

Les caractéristiques principales des éléments-f sont données dans cette section et peuvent être retrouvées dans l'ouvrage « Lanthanide and Actinide Chemistry » de Simon Cotton.

1. La chimie des éléments-f

Le bloc-f du tableau périodique, présenté en **Figure 1**, est constitué de deux séries : la série des lanthanides et celles des actinides. Ces deux lignes sont caractérisées respectivement par la présence et le remplissage progressif des orbitales 4f et 5f des éléments qui les constituent.

Ainsi, la série des lanthanides commence par le Lanthane (La), de configuration électronique $4f^0$ et se poursuit jusqu'au Lutétium (Lu), de configuration $4f^{14}$. De la même manière, les actinides possèdent des configurations allant de la $5f^0$ de l'Actinium (Ac) à la $5f^{14}$ du Lawrencium (Lr).

hydrogen 1 H 1.0079																	helium 2 He 4.0026						
lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122																	boron 5 B 10.811	carbone 6 C 12.011	azote 7 N 14.007	oxygène 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180
sodium 11 Na 22.990	magnésium 12 Mg 24.305																	aluminium 13 Al 26.982	silicium 14 Si 28.086	phosphore 15 P 30.974	sulfure 16 S 32.065	chlore 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chrome 24 Cr 51.996	manganèse 25 Mn 54.938	fer 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	cuivre 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.39	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.61	arsenic 33 As 74.922	sélénium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.80						
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdène 42 Mo 95.94	technétium 43 Tc [98]	ruthénium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	argent 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	étain 50 Sn 118.71	antimoine 51 Sb 121.76	tellure 52 Te 127.60	iode 53 I 126.90	xénon 54 Xe 131.29						
caesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33	* 57-70	lutetium 71 Lu 174.97	hafnium 72 Hf 178.49	tantalum 73 Ta 180.95	tungstène 74 W 183.84	rhenium 75 Re 186.21	osmium 76 Os 190.23	iridium 77 Ir 192.22	platine 78 Pt 195.08	or 79 Au 196.97	mercure 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	plomb 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]					
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]	* *	lawrencium 103 Lr [262]	rutherfordium 104 Rf [261]	dubnium 105 Db [262]	seaborgium 106 Sg [266]	bohrium 107 Bh [264]	hassium 108 Hs [269]	meitnerium 109 Mt [268]	ununium 110 Uun [271]	ununium 111 Uuu [272]	ununium 112 Uub [277]	ununquadium 114 Uuq [285]										
* Lanthanide series		lanthane 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodyme 59 Pr 140.91	néodyme 60 Nd 144.24	prométhium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.04								
** Actinide series		actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	néptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	américium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkélium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]								

Figure 1 Tableau périodique des éléments

Tous les lanthanides, mis à part le Prométhium (Pm), possèdent des isotopes stables présents dans la nature. A l'inverse, tous les actinides étant radioactifs, seuls le Thorium (Th), l'Uranium (U) et le Protactinium (Pa) ont des demi-vies suffisamment longues pour exister sous forme de minerai dans la croûte terrestre. Les autres éléments de la série sont des produits issus du cycle du combustible nucléaire, tels que l'Américium (Am) ou le Curium (Cm) ou de la recherche nucléaire comme le Berkélium (Bk).

2. Les caractéristiques physico-chimiques des lanthanides

a. Structure électronique

Dans un atome, le remplissage des couches électroniques se fait généralement selon la règle de Klechkowski, **Figure 2**.

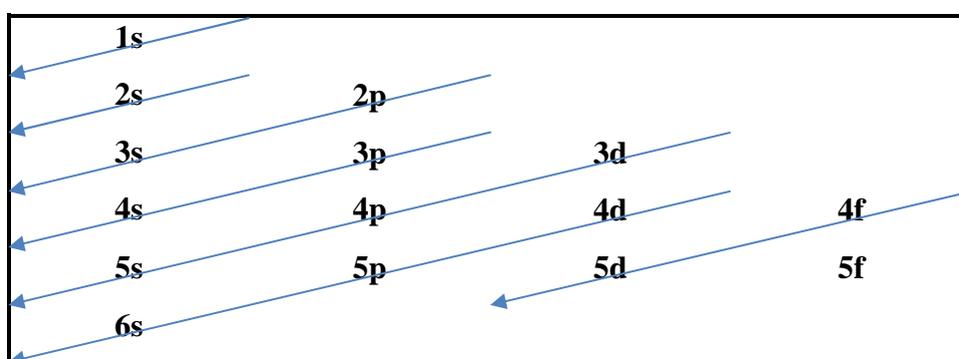


Figure 2 Remplissage selon la règle de Klechkowski

Cependant, dans les premiers lanthanides, les orbitales 5d sont plus basses en énergie que les 4f. Ainsi le Lanthane (La) et le Cérium (Ce) ont pour structure électronique de l'état fondamental $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^0$ et $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 5f^1$. Au-delà de ces deux éléments, le nombre croissant de protons dans le noyau va induire un raccourcissement du rayon atomique et par conséquent une contraction des orbitales 4f qui vont pénétrer le cœur [Xe].

Plus stables, celles-ci vont se remplir progressivement au cours de la série du Prométhium $[\text{Xe}] 6s^2 4f^3 5d^0$ jusqu'à l'Europium $[\text{Xe}] 6s^2 4f^7 5d^0$. Afin de maintenir la stabilité accrue de la couche semi-pleine, l'électron additionnel du Gadolinium (Gd) se place dans l'orbitale 5d résultant en la configuration $[\text{Xe}] 6s^2 4f^7 5d^1$. La couche 4f va ensuite continuer à se remplir avant la 5d du Terbium $[\text{Xe}] 6s^2 4f^9 5d^0$ jusqu'au Lutétium $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^1$.

Cette structure électronique très distincte de celle des métaux-d donne lieu à certaines propriétés physico-chimiques. De par la pénétration des orbitales 4f dans le « cœur », celles-ci ne participent pas aux interactions métal-ligand. Ainsi les caractéristiques qu'on peut retrouver dans les éléments de transition n'apparaissent pas dans le cas des lanthanides : pas de recouvrement orbitalaire donnant lieu à des liaisons aussi bien σ que π , et peu d'effet du champ des ligands environnant sur la dégénérescence des orbitales.

b. Les ions lanthanoides

Les atomes de la série ont tendance à former des ions trivalents en perdant les électrons 6s, puis 5d si ceux-ci sont présents, pour finir par perdre les électrons-4f. Ainsi les cations lanthanoides ont donc une configuration électronique en $[\text{Xe}] 4f^n$.

Ce degré d'oxydation est le plus stable en solution, excepté dans le cas de l'Europium (Eu) et de l'Ytterbium (Yb) qui préfèrent le degré d'oxydation +II dans lequel leur couche électronique 4f est respectivement semi et entièrement pleine.

A degré d'oxydation constant, les cations lanthanides présentent un rayon ionique qui décroît régulièrement au cours de la série, dû à l'interaction électrostatique grandissante avec le noyau. A l'inverse, l'enthalpie d'hydratation ΔH_{hyd} augmente car l'affinité pour le ligand augmente aussi.

c. Nombre d'hydratation

Le nombre d'hydratation, souvent assimilé au nombre de coordination, est le nombre maximal de molécules d'eau directement liées au métal. De par la taille du cation, le nombre de coordination d'un ion lanthanide est bien supérieur à six, qui est le nombre de coordination principal des métaux de transition.

En effet, il est établi que le nombre d'hydratation des cations lanthanides s'élève à neuf, dans le cas des lanthanides légers (de La à Eu) puis descend à huit à la fin de la série (de Dy à Lu) à cause de la contraction du rayon ionique. Certaines valeurs obtenues expérimentalement sont données dans le **Tableau 1**.

Entre l'Europium (Eu) et le Terbium (Tb), le nombre de coordination varierait entre huit et neuf dans des systèmes où une des molécules d'eau de la première sphère de coordination s'échangerait régulièrement avec une molécule de la seconde sphère.

Cations	Nombre d'hydratation	Technique expérimentale
Sm³⁺	9.0	Spectroscopie de luminescence
Eu³⁺	9.1	
Tb³⁺	8.3	
Dy³⁺	8.4	
Sm³⁺	8.5	Diffraction de neutron
Dy³⁺	7.9	
Lu³⁺	7.9	
Nd³⁺	8.9	Rayons-X

Tableau 1 Nombre d'hydratation des cations lanthanides trivalents

3. Les caractéristiques physico-chimiques des actinides

a. Propriétés

Les actinides sont des éléments radioactifs, pour la plupart artificiels, c'est à dire issus de réactions de fission ou tout simplement produits en laboratoire. Les éléments présents dans la nature sont le Thorium (Th) et l'Uranium (U) de même que l'Actinium (Ac) et le Protactinium (Pa) qui n'existent qu'à l'état de trace et ne sont pas toujours considérés comme « naturels ». Les isotopes d'actinides sont principalement des émetteurs- α dont le temps de demi-vie décroît au cours de la série.

Etant des éléments lourds, les actinides présentent des effets relativistes scalaires et liés au couplage spin-orbite non négligeables, qui ont donc des conséquences sur leur chimie et leur spectroscopie.

Par ailleurs, le comportement des éléments au début et à la fin de la série est très différent : les actinides légers ressemblent aux métaux de transition avec des degrés d'oxydation élevés et variables alors que les actinides lourds forment des ions trivalents dont les propriétés sont proches de celles des lanthanides.

Les actinides sont donc des éléments radioactifs et toxiques. Ils sont aussi peu abondants avec des temps de demi-vie faibles, ce qui les rend peu accessibles à la recherche expérimentale. La plupart des expériences ont été menées sur le Thorium ou l'Uranium, les actinides naturels dont la radioactivité est faible.

b. Structure électronique

Par analogie avec la série des lanthanides, les actinides sont caractérisés par le remplissage progressif de leur couche 5f.

Par contre, les orbitales 6d sont plus stables que les 5f en début de série, et contiennent au moins un électron de l'Actinium (Am) au Plutonium (Pu). En revanche, de l'Américium (Am) au Lawrencium (Lr) leur structure électronique est analogue à celle des lanthanides, soit $[Rn] 7s^2 5f^n 5d^0$ pour la plupart. Cette variante dans les structures électroniques explique la divergence de comportement entre les actinides légers et les actinides lourds.

En effet, la faible différence d'énergie entre les configurations $[Rn] 7s^2 5f^n$ et $[Rn] 7s^2 5f^{n-1} 6d^1$ implique que les orbitales sont dégénérées et qu'elles peuvent toutes participer à la liaison. Plus particulièrement, les orbitales-5f sont donc accessibles aux ligands.

Aussi, pouvant perdre les électrons provenant des trois orbitales, les actinides formeront des ions de degrés d'oxydation variables et surtout élevés, à la manière des métaux de transition, c.à.d. en perdant tous les électrons des couches de valence.

c. Les effets relativistes

Dans les atomes d'éléments lourds, les électrons de cœur atteignent des vitesses de rotation proches de celle de la lumière. Selon les principes de la relativité restreinte, leur masse augmente et induit une contraction du rayon des orbitales sur lesquelles ces électrons se trouvent, plus particulièrement les orbitales s et p.

Elles vont par conséquent mieux écranter le noyau et déstabiliser les orbitales d et f qui vont donc se diffuser. Par ailleurs, les électrons-5f n'écrantent que peu ceux des couches 6s et 5p, si bien que ces orbitales vont aussi se contracter bien qu'elles soient relativement externes.

Aussi, les orbitales 5f sont particulièrement diffuses pour ces deux raisons et les électrons peu liés avec une conséquence sur leur chimie : les électrons-5f sont effectivement disponibles pour la formation de liaisons covalentes multiples.

d. Les ions actinides

Les actinides légers peuvent donc former une variété d'ions positivement chargés, de même que certaines espèces cationiques particulièrement stables dont les plus connues sont les ions actinyles AnO_2^{2+} .

Le **Tableau 2** indique les actinides susceptibles de former les différents ions ou espèces chargées en solution. Comme prédit par leur structure électronique, les actinides légers jusqu'au Plutonium (Pu) existent à divers degrés d'oxydation, alors que les actinides lourds, à partir de l'Américium (Am) forment des ions trivalents dont la chimie est proche de celle des ions lanthanides.

De manière générale, le nombre de coordination des ions varie autour de 10, nombre supérieur au nombre d'hydratation des ions lanthanides dont le rayon ionique est plus faible.

Ions	Actinides	Degré d'oxydation
AnO_2^{2+}	U	VI
	Np	V
	Pu	IV
AnO_2^+	Np	VI
	Pu	V
An^{4+}	Th, U, Np, Pu	IV
An^{3+}	U, Np, Pu, Am, Cm, Cf	III

Tableau 2 Ions actinides et degrés d'oxydation associés.

Liste des Figures

Figure 1 Tableau périodique des éléments.....	12
Figure 2 Remplissage selon la règle de Klechkowski	13

Liste des Tableaux

Tableau 1 Nombre d'hydratation des cations lanthanides trivalents 15

Tableau 2 Ions actinides et degrés d'oxydation associés..... 18

Méthodes de Chimie

Théorique

When Einstein used to give his lectures, his driver also used to sit back through them while waiting for him. One day he told Albert Einstein that he could probably give a lecture by himself, having heard it many times. So, at the next stop on the tour, Albert Einstein and the driver traded places: Einstein was wearing his driver's uniform and sat at the back of the auditorium while the driver gave the lecture. At the end, a member of the audience asked a detailed question about some of the subject matter, upon which the lecturer replied, 'The answer to that question is quite simple; I bet that my driver, sitting up at the back could surely answer it. . .'

Table des Matières

METHODES DE CHIMIE THEORIQUE.....	25
1. Les méthodes quantiques multi déterminantales.....	27
a. Multi Configuration Self Consistent Field, MCSCF	28
<i>Structure électronique multi-configurationnelle.....</i>	28
<i>Définition d'une fonction d'état de configuration.....</i>	29
<i>Définition d'un espace actif</i>	30
b. Multi Reference Configuration Interaction, MRCI	31
2. Méthodes de décomposition de l'énergie	32
a. Constrained Space Orbital Variation, CSOV	33
<i>Le schéma de décomposition.....</i>	33
<i>Le traitement de la corrélation électronique.....</i>	34
3. Les champs de forces polarisables.....	35
a. Atomic Multipole Optimized Energetics for Biomolecular Applications, AMOEBA	36
<i>Un modèle polarisable</i>	36
<i>Modélisation des interactions de van der Waals : le potentiel de Halgren</i>	38
b. Sum of Interactions Between Fragments Ab-initio computed, SIBFA	39

4. Analyses topologiques quantiques	41
a. Electron Localization Function, ELF	41
<i>Définition de la fonction</i>	41
<i>L'analyse topologique</i>	43
<i>La visualisation</i>	45
b. Non Covalent Interactions, NCI.....	47
<i>Densité et gradient réduit de la densité</i>	47
<i>Nature des interactions faibles</i>	49
<i>Visualisation</i>	50
Liste des Figures	51
Bibliographie.....	53

METHODES DE CHIMIE THEORIQUE

L'étude des systèmes d'éléments-f nécessite de faire appel à des approches théoriques particulières, du fait de la présence d'effets physico-chimiques complexes, tels que les effets relativistes, la corrélation électronique ou les différents états de spin, qui doivent être intégrés dans la méthodologie. Afin de décrire de manière précise et complète la structure électronique de ces composés, il a donc été nécessaire de choisir judicieusement les modèles de fonction d'onde et/ou l'Hamiltonien adéquat à chacune des études quantiques qui ont été entreprises au cours de cette thèse.

Dans un premier temps les différentes méthodes quantiques corrélées et multi-déterminantales seront détaillées, et plus particulièrement les approches MCSCF (*Multi Configuration Self Consistent Field*) et MRCI (*Multi Reference Configuration Interaction*).

Ensuite, les techniques de décomposition de l'énergie d'interaction qui permettent d'étudier la nature de la liaison vont être présentées de manière générale, et la méthode CSOV (*Constrained Space Orbital Variation*) sera détaillée. Une approximation de type CASSCF (*Complete Active Space Self Consistent Field*) intégrée dans le schéma CSOV sera aussi introduite brièvement ; cette approche permet la décomposition de l'énergie d'interaction de systèmes dont l'état fondamental est à couche ouverte.

Dans un deuxième temps seront présentés les deux champs de forces polarisables qui ont été étendus aux cations lanthanides et actinides. Ils sont tous deux paramétrés sur des données issues de calculs quantiques et sont basés sur une approche verticale ou « bottom-up » c.à.d. que leurs paramètres sont extraits à partir de systèmes modèles de référence et sont transférables jusqu'à des systèmes réels. Dans cette stratégie de paramétrisation *ab initio*, les divers calculs effectués avec les approches quantiques présentées ci-dessus ont donc servi de référence pour la paramétrisation de ces deux champs de forces.

Enfin, les outils d'analyse topologique de la liaison chimique tels que l'analyse des interactions non covalentes, NCI (*Non Covalent Interactions*) basée sur la densité et sur son gradient réduit ainsi que la fonction de localisation électronique ELF (*Electron Localization Function*) seront explicités.

Les calculs d'énergie d'interaction, les analyses de décomposition de l'énergie d'interaction et les analyses topologiques de la liaison chimique, sont des outils différents mais qui se révèlent complémentaires. Ceux-ci ont été utilisés afin d'étudier de manière quasi-systématique et de façon la plus complète possible la nature physique des interactions présentes dans les différents systèmes d'éléments-f.

Par ailleurs, lors des différentes études menées, des calculs plus standards ont été effectués, tels que des optimisations de géométrie ou des calculs de fréquences de vibrations, et ce avec des méthodes tout aussi standards. Notons donc l'utilisation des méthodes UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*), MP2 ou la perturbation de type Moller-Plesset à l'ordre deux et CCSD (*Coupled Cluster Single and Double*) ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*) que nous n'explicitons pas.

1. Les méthodes quantiques multi déterminantales

L'étude de la structure électronique de composés d'éléments-f nécessite l'usage de méthodes de chimie quantique adaptées afin de pouvoir décrire les effets physiques prédominants qui surviennent dans ces systèmes. L'un de ces effets est la corrélation électronique, qui est à la fois dynamique (à courte distance) et statique (à longue distance).

La corrélation dynamique est due à l'interaction électrostatique entre tous les électrons, dont le nombre est particulièrement élevé dans les éléments-f, et la corrélation statique survient en raison de la configuration électronique non unique de l'état fondamental.

La corrélation dynamique peut être traitée à divers niveaux d'approximation : par exemple, elle est intégrée dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, à travers le terme d'échange-corrélation. Aussi elle peut être partiellement récupérée en introduisant une perturbation ou des excitations (en pratique, simples et doubles) à partir de l'état fondamental.

Cependant, ces approches restent mono-configurationnelles c.à.d. qu'un état n'est décrit que par une unique distribution électronique. Or pour une description plus précise de la structure électronique, plusieurs configurations différentes (prise en compte du spin, multiplicités variable en fonction de « l'ouverture/fermeture » d'une couche) doivent être prises en compte. Ceci est possible à travers une approche telle que *Multi Configuration Self Consistent Field*, MCSCF.

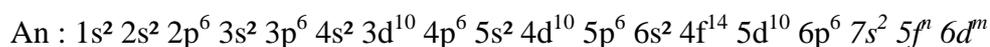
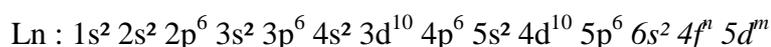
Ainsi, une fonction d'onde multi-configurationnelle permet d'estimer cette partie de la corrélation électronique, soit la corrélation statique à longue distance. Afin d'intégrer aussi la corrélation dynamique, il s'agit alors d'effectuer des excitations sur un état fondamental décrit par plusieurs déterminants, via une approche d'interactions de configurations à partir de plusieurs états de référence grâce à la méthode *Multi Reference Configuration Interactions*, MRCI.

a. Multi Configuration Self Consistent Field, MCSCF

Structure électronique multi-configurationnelle

La structure électronique des atomes des éléments-f est caractérisée respectivement par le remplissage progressif des orbitales 4f et 5f le long de la série des lanthanides (Ln) et des actinides (An). Aussi, hormis les configurations en nf^0 et nf^{14} pour lesquels les électrons de valence sont tous appariés, la plupart des éléments-f ont une structure couche ouverte, incluant un ou plusieurs électrons célibataires.

Le remplissage des orbitales se fait en suivant la règle de Klechkowski, et pour des nombres quantiques premiers supérieurs à trois, il fait apparaître un certain nombre « d'inversions » quant à l'ordre initial des orbitales dans les couches, et plus particulièrement dans la région de valence (en italique) soit :



Par conséquent, les orbitales de valence des lanthanides et des actinides, soit $6s^2 4f^n 5d^m$ et $7s^2 5f^n 6d^m$ respectivement, sont très proches en énergie et vont donc générer un certain nombre de configurations électroniques quasi-dégénérées en fonction de leur remplissage. De fait, la répartition des électrons dans les spin-orbitales est non unique, bien qu'il y ait généralement une configuration favorisée, notamment par la règle de Hund.

Ces états fondamentaux (décrits ici pour les atomes mais rapportés aux cations pour l'ensemble des calculs) ne sont donc plus mono-configurationnels mais multi-configurationnels ; ce qui impliquera une description de l'ensemble des configurations à travers des méthodes spécifiques de la chimie quantique.

Définition d'une fonction d'état de configuration

La méthode MCSCF est une approche qui permet de décrire la fonction d'onde de l'état fondamental de manière non-unique. La fonction d'onde n'est plus mono-déterminantale, mais se calcule comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater qui décrivent les différents micro-états.

En effet, une fonction d'onde mono-déterminantale ne décrit qu'une seule distribution électronique particulière pour un système donné. Cependant, d'autres configurations ont la même occupation électronique mais une différente répartition dans les spin-orbitales, qui sont au nombre de 14 pour les éléments-f. L'ensemble de ces distributions électroniques forme l'espace des micro-états du système et chacun d'eux est représenté par un déterminant de Slater.

Dans le cas d'atomes ou de cations, généralement à couche ouverte, dans lesquels la multiplicité de spin peut varier en fonction de la répartition des électrons, les états peuvent être regroupés entre eux selon leur multiplicité. Ils forment alors des configurations qui sont donc des fonctions propres des opérateurs de spin et de symétrie. On les appelle fonctions d'état de configuration, ou CSF (*Configuration State Functions*). Chacune des CSF est alors représentée par une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

Intrinsèquement, chaque système à couche ouverte devrait être traité de manière multi-configurationnelle, c.à.d. en prenant en compte les différentes CSF qui peuvent être définis. Si toutes les configurations possibles sont prises en compte, une combinaison linéaire de ces fonctions d'onde Ψ_i^{HF} résultera en une fonction d'onde multi-configurationnelle Ψ^{MC} . Dans cette expression, chacune des fonctions d'ondes mono-configurationnelle est pondérée par un coefficient c_i qui correspond au poids de la configuration associée.

$$\Psi^{MC} = \sum_i c_i \Psi_i^{HF}$$

Ψ^{MC} est ensuite calculée en optimisant aussi bien les coefficients c_i que les fonctions d'ondes Ψ_i^{HF} selon le principe variationnel dans un champ auto cohérent.

Définition d'un espace actif

En prenant en compte l'ensemble des orbitales de valence proches en énergie dans lesquelles les électrons peuvent aussi se distribuer, plusieurs configurations électroniques supplémentaires sont générées. Dans le cas d'un système en interaction, l'espace actif peut comprendre les orbitales des différents fragments constituants.

Si toutes les orbitales de valence du système (présentes dans la base du calcul) sont incluses dans cet espace actif, alors celui-ci est dit complet soit CAS (*Complete Active Space*). A l'inverse, si seulement certaines des orbitales de valence sont prises en compte, l'espace est dit restreint, soit RAS (*Restricted Active Space*). Enfin, si le nombre de configurations est limité sans que le schéma électronique ne soit imposé comme dans la dernière méthode, alors une approche dite SA-CASSCF (*State Average Complete Active Space Self Consistent Field*) est employée. Les orbitales de toutes les configurations sont effectivement optimisées et calculées individuellement. Leurs énergies sont ajoutées puis moyennées sur l'ensemble des configurations, car elles sont non-additives.

Le principal enjeu de cette méthode est le choix judicieux de l'espace actif : c.à.d. le jeu d'orbitales occupées d'où proviennent les électrons, et les orbitales virtuelles dans lesquelles ceux-ci peuvent se délocaliser.

Certains biais, comme l'application des règles de symétrie ou la connaissance préalable de la physique du système, permettent de sélectionner ces orbitales. Néanmoins, dans bien des cas, un compromis entre la flexibilité de l'espace des configurations et le nombre de ces configurations doit être fait afin d'assurer la faisabilité des calculs.

b. Multi Reference Configuration Interaction, MRCI

Une façon d'inclure la corrélation dynamique dans la fonction d'onde MCSCF est de permettre des excitations, simples et doubles, des électrons de l'espace actif. Les « références » sont ainsi les configurations à partir desquelles ces excitations sont permises.

La fonction d'onde MRCI peut donc s'exprimer en fonction de la fonction d'onde MCSCF, pondérée par des coefficients c_μ qui seront optimisés pour minimiser l'énergie du système. Soit alors l'expression :

$$\Psi^{MRCI} = \sum_{\mu} c_{\mu} \Psi_{\mu}^{MCSCF}$$

En revanche, les orbitales MCSCF ne seront pas modifiées, ce qui définit l'approche MRCI comme une correction énergétique d'un calcul MCSCF. Cependant, lors de la procédure d'optimisation des coefficients, la modification des coefficients des orbitales MCSCF peut induire un réarrangement énergétique des différents états déterminés par le calcul MCSCF précédent.

De plus, la corrélation électronique apportée par les excitations peut abaisser le niveau de certaines orbitales qui ne sont pas présentes dans l'espace actif défini. Cette stabilisation introduit des états supplémentaires qu'on appelle « états intrus ».

2. Méthodes de décomposition de l'énergie

L'analyse de décomposition de l'énergie d'interaction, EDA (*Energy Decomposition Analysis*) est un outil qui permet d'investiguer et de quantifier la nature de la liaison chimique, puisque l'énergie d'interaction d'un système peut être séparée en différentes contributions ayant chacune une signification physique particulière.

Cette décomposition peut se faire de manière perturbative par la méthode SAPT, (*Symmetry Adapted Perturbation Theory*) ou alors de manière variationnelle avec les approches CSOV (*Constrained Space Orbital Variation*), RVS (*Reduced Variational Space*), deux méthodes globalement équivalentes. Pour cette raison, seule CSOV sera détaillée.

La théorie SAPT¹ est la seule méthode de décomposition post-Hartree-Fock et inclut par conséquent une partie de la corrélation électronique. Cependant, elle est fort peu adaptée à l'étude de systèmes métalliques fortement chargés, du fait d'une convergence de l'énergie d'induction parfois difficile. Par ailleurs, dans le cadre du développement de champs de forces polarisables, il est important pour notre étude de calculer une contribution de polarisation pure, qui ne peut être obtenue dans ce formalisme. En effet, l'approche SAPT ne permet d'obtenir qu'un terme d'induction global qui correspond à la somme de l'énergie de polarisation et du terme de transfert de charge. Aussi, nous n'aurons pas recours à cette méthode et en conséquence, elle ne sera pas explicitée dans cette thèse.

En revanche la découpe CSOV² propose des termes séparés de polarisation et de transfert de charge. Elle sera donc employée par la suite et sera donc expliquée dans cette partie. Elle est basée sur la procédure développée par Morokuma³, mais présente, contrairement à celle-ci, la propriété physique d'anti-symétrie de la fonction d'onde. Cette propriété induit une contrepartie répulsive à chacun des termes de l'énergie d'induction avec pour conséquence de réduire considérablement les erreurs sur ces énergies.

Dans cette méthode, la fonction d'onde du dimère est construite à partir des orbitales occupées et virtuelles des monomères isolés. Les différentes contributions sont ensuite calculées par des procédures de type SCF en gelant partiellement la matrice de Fock en Hartree-Fock, ou de son équivalent Kohn-Sham pour la DFT.

a. Constrained Space Orbital Variation, CSOV

La méthode CSOV a été développée par Bagus *et al.* en proposant une analyse similaire à celle de Morokuma, mais conservant l'anti-symétrie de la fonction d'onde du système. Cette approche propose donc de calculer différentes fonctions d'ondes de manière itérative mais en incluant des contraintes sur l'espace variationnel. De cette manière, toutes les contributions à l'énergie d'interaction peuvent être calculées, avec une séparation de l'énergie d'induction en un terme de polarisation et de transfert de charge qui permet d'estimer la donation métal-ligand mais aussi la rétrodonation du ligand vers le métal.

Le schéma de décomposition

Dans l'approche CSOV, l'énergie d'interaction est donnée par la somme de quatre termes.

$$E_{int} = E_{elec} + E_{ex-rep} + E_{pol} + E_{ct}$$

Dans cette équation, E_{elec} est le terme coulombien d'énergie électrostatique et E_{ex-rep} représente l'énergie d'échange-répulsion. Il s'agit de la répulsion de Pauli entre électrons de spin parallèle, ces derniers ne pouvant se retrouver dans une même région de l'espace. Cette répulsion est intégrée dans le nombre quantique de spin et l'introduction de la notion de spin-orbitale. Ces deux termes sont calculés à partir des orbitales moléculaires des monomères isolés et s'additionnent pour donner une énergie dite « frozen core ». En effet, les orbitales occupées des monomères sont gelées et ne peuvent se relaxer dans leurs orbitales virtuelles.

L'énergie de polarisation E_{pol} et de transfert de charge E_{ct} sont les contributions à l'énergie « relaxée » qui dépend de la modification des orbitales moléculaires due à l'interaction entre les monomères. L'énergie de polarisation d'un monomère A correspond à au mélange de ses orbitales occupées – qui ne sont plus gelées - et ses orbitales virtuelles dans un champ électrique généré par un monomère B ; enfin l'énergie de transfert de charge de A vers B, se calcule en ajoutant aussi les orbitales virtuelles de B à l'espace variationnel.

A l'inverse de la décomposition de Morokuma, E_{pol} et E_{ct} prennent en compte les effets d'anti-symétrie qui permettent une inclusion physique des effets d'échange dans ces deux termes (E_{ex-pol} et E_{ex-ct}) ; le principe de Pauli est alors vérifié car les orbitales moléculaires sont maintenues orthogonales.

Le traitement de la corrélation électronique

Une façon d'inclure la corrélation électronique à longue distance serait possible en réalisant un calcul CSOV au niveau MCSCF, la corrélation statique étant introduite par la définition d'un espace actif.

En effet, il existe une approche développée par Bagus et Bauschlicher⁴ qui permet une occupation mono-électronique des orbitales. De cette manière, les cations possédant des orbitales semi-pleines peuvent être traités. Un espace actif minimal doit alors être construit en distribuant les électrons célibataires dans les orbitales de la couche.

Ainsi, cette approche peut être considérée comme une correction de la méthode Hartree-Fock, puisqu'il s'agit simplement de définir un état fondamental avec une occupation fractionnée et non pas plusieurs occupations différentes.

Par contre, la corrélation dynamique à courte distance n'est toujours pas prise en compte et serait ne serait introduite qu'en autorisant des excitations, par exemple à travers une interaction de configurations au niveau MRCI.

3. Les champs de forces polarisables

Les deux champs de forces qui vont être étendus aux cations lanthanides et actinides sont AMOEBA (*Atomic Multipoles Optimized Energetics for Biomolecular Applications*) et SIBFA (*Sum of Interactions Between Fragments Ab initio computed*).

Ces deux champs de forces sont basés sur une approche « verticale » et sont uniquement paramétrés sur des données *ab initio*. Ces données de référence sont calculées sur un système modèle, à un niveau de précision qui peut être élevé du fait de la petite taille du système modèle. Les paramètres extraits étant atomiques, ils sont donc transférables du modèle à des systèmes réels. Par ailleurs, tous deux sont basés sur des multipôles distribués qui sont beaucoup plus représentatifs de l'anisotropie des systèmes que des charges ponctuelles.

Aussi, AMOEBA et SIBFA sont des champs de forces polarisables, dont les termes explicites de polarisation permettent de reproduire une composante physique importante des systèmes d'éléments-f.

Par ailleurs, SIBFA repose entièrement sur la notion de séparabilité du potentiel en plusieurs composantes. Celles-ci auraient chacune une correspondance directe avec les contributions énergétiques issues d'un calcul *ab initio* de décomposition d'énergie. Bien que non-flexible, c'est néanmoins un des rares champs de forces à inclure un terme de transfert de charge pour un traitement plus précis des complexes métalliques fortement chargés.

En revanche, AMOEBA possède un modèle de l'eau adapté au calcul des fonctions d'énergie libre, et plus particulièrement l'énergie libre d'hydratation d'un cation ou l'énergie libre de complexation d'un ligand dans une protéine.

a. Atomic Multipole Optimized Energetics for Biomolecular Applications, AMOEBA

Le potentiel polarisable AMOEBA⁵ est un potentiel atomique, paramétré sur des données *ab initio* et qui permet notamment la simulation par dynamique moléculaire en conditions périodiques de systèmes organométalliques en solution. En effet, l'implémentation des conditions périodiques avec un traitement électrostatique utilisant l'approche « Particle Mesh Ewald^{5b} » permet d'effectuer des simulations dynamiques de systèmes complexes dans des boîtes de molécules d'eau explicites, répliquées à l'infini.

AMOEBA a été testé et validé sur de nombreux cations, monovalents mais aussi divalents de type alcalino-terreux⁶. Il est à noter que certains cations trivalents de la série des lanthanides⁷ ont été testés dans le cadre de simulations en gouttelette confinée.

Un modèle polarisable

La composante électrostatique du potentiel se calcule à partir de charges permanentes ainsi que des moments dipolaires et quadripolaires issus de calculs quantiques et distribuées sur les atomes en suivant l'approche DMA (*Distributed Multipole Analysis*) introduite par A.J. Stone^{7b}.

Outre les interactions entre moments dipolaires permanents, les interactions entre moments induits sont aussi calculées via l'auto-cohérence du champ électrique. Ceci fait alors intervenir un terme de polarisation explicite qui s'insère dans la composante électrostatique via l'induction des dipôles atomiques :

$$\mu_{i,\alpha}^{ind} = \alpha_i \left(\sum_j T_{\alpha}^{i,j} M_j + \sum_{j'} T_{\alpha\beta}^{i,j'} \mu_{j'\beta}^{ind} \right)$$

$$\alpha, \beta = 1, 2, 3$$

Où α_i est la polarisabilité atomique du cation, T^{ij} la matrice d'interaction des sites i et j ; et M_j la composante des dipôles permanents.

Le premier terme de l'équation représente l'induction du dipôle situé en i par les dipôles permanents et le second terme représente l'induction due aux dipôles induits présents sur les autres sites j .

Ce modèle inspiré par Applequist⁸ est couplé à une fonction d'amortissement basée sur le modèle de Thole⁹ dite de « smeared charge distribution » qui est ajoutée dans le terme suivant afin d'éviter la catastrophe de polarisation intervenant à courte distance :

$$\rho = \frac{3a}{4\pi} \exp(-au^3)$$

Avec u la distance effective entre les atomes i et j et fonction de la polarisabilité atomique.

$$u = R_{ij}/(\alpha_i\alpha_j)^{1/6}$$

Et a est un paramètre sans unité représentant la largeur de la distribution de charge.

Ce paramètre est fixé à 0.39 pour l'eau ainsi que pour les cations monovalents. Cependant, ce facteur a doit être diminué pour les autres cations di, tri et même tétravalents qui nécessitaient une distribution plus étendue. Il est effectivement paramétré en ajustant le terme ci dessus sur la contribution E_{pol} issue d'une analyse de décomposition de l'énergie d'interaction quantique.

Modélisation des interactions de van der Waals : le potentiel de Halgren

Les interactions additives de répulsion-dispersion (interactions de van der Waals) entre les paires d'atomes non liés entre eux sont représentées par le potentiel 14-7 ci-dessous :

$$U_{ij}^{buff} = \varepsilon_{ij} \left(\frac{1 + \delta}{\rho_{ij} + \delta} \right)^{n-m} \left(\frac{1 + \gamma}{\rho_{ij}^m + \delta} - 2 \right)$$

Où ε_{ij} correspond à la profondeur du puits de potentiel. ρ_{ij} est le rapport de la distance variable inter fragment R_{ij} à la distance optimale correspondant à l'énergie au fond du puits R_{ij}^0 . δ et γ sont des constantes dites « buffering constants ».

Selon Halgren^{9b}, m et n ont été fixés respectivement à 14 et 7, δ à 0.07 et γ à 0.12. Ces valeurs ont été optimisées en comparant les résultats énergétiques et thermodynamiques obtenues avec ce potentiel, à ceux de calculs *ab initio* sur la série des gaz rares et un certain nombre de molécules diatomiques.

Une telle fonction possède une partie répulsive plus "douce" que celle générée par l'expression standard de Lennard-Jones¹⁰, qui est retrouvée en posant $n = 12$, $m = 6$ et $\delta = \gamma = 0$.

Lors de la paramétrisation d'un cation dans AMOEBA, le couple de valeurs de ε_{ij} et R_{ij} est obtenu en paramétrant ce terme de van der Waals sur une courbe d'énergie potentielle *ab initio* de référence, qui est par exemple celle du cation en interaction avec une molécule d'eau lorsque l'on s'intéresse à l'hydratation.

b. Sum of Interactions Between Fragments Ab-initio computed, SIBFA

SIBFA¹¹ est un champ de forces polarisable de nouvelle génération, incluant le transfert de charge, et qui permet la décomposition de l'énergie d'interaction en une somme de cinq contributions directement comparables aux termes quantiques obtenus par la décomposition CSOV. Dans ce potentiel, l'énergie d'interaction peut donc être calculée comme suit.

$$E_{int} = E_{mtp*} + E_{rep*} + E_{pol} + E_{ct} + E_{disp}$$

E_{mtp*} est l'énergie électrostatique calculée avec des multipôles distribués (quadripôles inclus) obtenus à partir des orbitales moléculaires (OM) des différents fragments et distribués sur les atomes et les barycentres des liaisons selon la procédure développée par Vigné-Maeder et Claverie¹². Cette contribution présente une meilleure correspondance avec l'énergie de Coulomb quantique dans la mesure où elle est corrigée de l'énergie de pénétration¹³ (stabilisation de courte distance due au recouvrement des orbitales moléculaire).

E_{rep*} est l'énergie de répulsion de Pauli entre électrons de spin parallèles à courte distance, décrite par la somme des interactions liaison-liaison, liaison-paire libre et paire libre-paire libre; elle inclut une approximation du recouvrement entre des OM localisées des fragments individuels en $1/r^2$ comme son analogue quantique.

E_{pol} correspond à l'énergie de polarisation, calculée à partir de la distribution des tenseurs anisotropes de polarisabilité sur les centroïdes des orbitales localisées, soit les paires libres des hétéroatomes et au barycentre des liaisons selon la méthode de Garmer et Stevens¹⁴. Le champ polarisant les monomères est calculé à partir des multipôles permanents puis de façon itérative à partir des dipôles induits jusqu'à convergence. Aussi, une fonction gaussienne est employée de façon à écranter le champ polarisant et d'éviter partiellement la catastrophe de polarisation à courte distance.

Il est intéressant de noter ici, que les multipôles sont utilisés aussi bien pour le calcul de la contribution électrostatique que celui du champ.

E_{ct} est le terme de transfert de charge ; cette contribution a été dérivée d'une théorie simplifiée de la perturbation et considère aussi bien les paires libres des atomes donneurs, que les orbitales virtuelles des atomes accepteurs d'électrons. Par ailleurs, il inclue à la fois les effets des dipôles induits et ceux des multipôles permanents car il est calculé à partir du champ électrostatique convergé lors du calcul de E_{pol} . Ce terme de transfert de charge explicite fait de SIBFA le seul potentiel moléculaire à traiter le phénomène de donation-rétro donation.

E_{disp} donne la contribution de l'énergie de dispersion due aux interactions de van der Waals entre dipôles induits instantanés. La somme de ces trois dernières contributions correspond à l'énergie du second ordre.

La définition des différents termes du potentiel SIBFA est représentative de l'anisotropie, notamment de par la prise en compte des paires libres dans le calcul des différents termes. De même, les effets à n-corps se retrouvent dans le champ électrostatique final qui est utilisé pour le calcul de l'énergie de Coulomb mais aussi dans le terme de polarisation et du transfert de charge.

La méthodologie employée dans SIBFA inclue les notions importantes de la chimie quantique, notamment la séparabilité du potentiel (chaque contribution de SIBFA possède son équivalent au niveau d'un calcul *ab initio* de décomposition de l'énergie), l'anisotropie, la non-additivité et la transférabilité.

A l'origine, les fragments dans le potentiel SIBFA étaient paramétrés sur des données de référence quantiques calculées au niveau Hartree-Fock avec la base SBK^{14b}. Cependant, afin de réduire l'erreur de superposition de bases face aux nombreuses fonctions de base des cations-f, il a été nécessaire de re-paramétriser le fragment H₂O sur des énergies calculées avec la base aug-cc-pVTZ de Dunning¹⁵. Aussi, cela permet de maintenir une cohérence entre les différents calculs quantiques effectués pour d'éventuelles comparaisons.

4. Analyses topologiques quantiques

En complément des méthodes de décomposition de l'énergie d'interaction qui offrent une analyse quantitative de la liaison chimique, des approches plus interprétatives sont disponibles telles que les analyses topologiques. Ces techniques de partition de la densité sont très intuitives car elles mettent en évidence des notions familières pour les chimistes.

Par exemple l'analyse topologique de la fonction de localisation électronique retrouve la forme et la position des paires libres des atomes, comme décrites dans le schéma de Lewis. De plus, l'étude du gradient réduit de la densité, va elle rationaliser les interactions faibles telles que la liaison-Hydrogène.

a. Electron Localization Function, ELF

Définition de la fonction

L'analyse topologique de la fonction de localisation électronique ELF, est une approche mathématique qui permet de retrouver une structure chimique, telle qu'elle est appréhendée par les modèles de Gillespie ou Lewis. Etant basée sur la localisation des électrons dans une molécule, cette fonction peut être décrite comme une mesure du principe d'exclusion de Pauli, qui introduit dans la fonction d'onde une répulsion entre deux électrons de même spin présents en un même point de l'espace.

Becke et Edgecombe¹⁶ ont effectivement proposé une fonction construite sur la probabilité conditionnelle $P_{cond}^{\sigma\sigma}$ de trouver un électron de spin donné σ en un point r_1 au voisinage d'un autre électron de spin parallèle se trouvant en r_2 .

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(r_1, r_2) = \frac{\pi^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)}{\rho^{\sigma}(r_2)}$$

Selon le principe de Pauli, si $r_1 = r_2$ alors $P_{cond}^{\sigma\sigma}(r_1, r_2) = 0$.

Généralisée à une fonction d'onde donnée par une somme de spin-orbitales φ_i , puis dérivée deux fois, on obtient le Laplacien de la probabilité conditionnelle, soit alors

$$\nabla^2 P_{cond}^{\sigma\sigma}(r) = \sum_i^{\sigma} |\nabla\varphi_i|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho^\sigma(r)|^2}{\rho^\sigma(r)}$$

$$D^\sigma(r) = T_s^\sigma(r) - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho^\sigma(r)|^2}{\rho^\sigma(r)}$$

$$D^\sigma(r) = T_s^\sigma(r) - T_W^\sigma[\rho]$$

$T_s^\sigma(r) = \sum_i^\sigma |\nabla\varphi_i|^2$ est donc la densité d'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants (valable dans l'approximation HF ou DFT) mais dans lequel les électrons de même spin subiraient la répulsion de Pauli alors que $T_W^\sigma[\rho] = \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho^\sigma(r)|^2}{\rho^\sigma(r)}$ est la densité d'énergie cinétique d'un système modèle sans interactions.

La fonction $D^\sigma(r)$ fut alors associée à un excès d'énergie cinétique locale due à la répulsion de Pauli par Silvi et Savin¹⁷. En effet, pour deux électrons non appariés ou de spin opposé, le principe de Pauli n'a que peu d'influence et la différence énergie cinétique est faible. Par conséquent, pour des minima d'énergie cinétique, la valeur de $D^\sigma(r)$ tend vers zéro.

Si cette fonction peut ainsi être reliée à l'appariement électronique, elle doit néanmoins être rationalisée à un système de référence qui est le gaz homogène d'électrons comme proposé par Becke et Edgecombe.

Ce système de référence aura pour fonction densité d'énergie cinétique $D_0^\sigma(r)$ qui est une constante.

$$D_0^\sigma(r) = T_s^\sigma(r)$$

La fonction de localisation électronique ELF, $\eta(r)$ peut alors être définie comme une fonction du rapport de $D^\sigma(r)$ à $D_0^\sigma(r)$ qui serait bornée entre 0 et 1.

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D^\sigma(r)}{D_0^\sigma(r)}\right)^2}$$

Quand $\eta \rightarrow 1$, $\left(\frac{D^\sigma(r)}{D_0^\sigma(r)}\right)^2 \rightarrow 0$ et $D^\sigma(r) \ll D_0^\sigma(r)$, qui correspond à une répulsion de Pauli minimale.

Il s'agit alors de régions de fort appariement (liaisons, doublets non liants) ou de forte densité de présence d'électrons célibataires, dans le cas de systèmes à couche ouverte. L'analyse topologique de la fonction ELF permettrait de visualiser ces régions de forte densité de présence électronique et elle est possible grâce à une approche mathématique basée sur la théorie des systèmes dynamiques.

L'analyse topologique

En effet, comme cette fonction est continue et dérivable dans l'espace tridimensionnel, elle peut être étudiée par une analyse topologique différentielle.

La dérivée de cette fonction potentielle locale, va générer un champ de vecteurs, chacun d'eux correspondant à une trajectoire. Cette trajectoire est unique, continue et est bornée par deux extrema qui sont les limites quand t tend respectivement vers $-\infty$ (notée α) et $+\infty$ (notée Ω) ; en ces points critiques le gradient de la fonction est donc nul. La limite α correspond à un minimum local ou un point selle et la limite Ω correspond à un maximum local appelé attracteur.

Toutes les trajectoires allant vers un point selle définissent une variété instable qu'on appelle séparatrice, alors que les trajectoires aboutissant sur la même limite oméga définissent la variété stable du système dynamique. Par conséquent, un attracteur définit une forte densité de la fonction ELF soit une probabilité maximale d'appariement, le bassin.

La fonction de localisation électronique étant totalement symétrique dans le cas de molécules non linéaires, ses points critiques sont uniques. Quand les points critiques sont uniques, ils sont définis par les valeurs propres de la matrice Hessienne, ou le Laplacien de la fonction et sont ensuite classés entre eux. Ces points sont définis par le couple (r, s) des valeurs propres de la matrice Hessienne soit son rang (égal à trois dans l'espace 3D) et sa signature c.à.d. la différence entre le nombre de valeurs propres positives et négatives, qui peut donc prendre pour valeur ± 1 et ± 3 .

Toutes ces informations, de même que le type de point critique associé se trouvent dans le **Tableau 1**. Le couple correspondant aux attracteurs de la fonction ELF définie dans l'espace Euclidien \mathbb{R}^3 est donc (3,-3).

(r, s)	Courbure	Point critique
(3,3)	3 positives	minimum local
(3,1)	2 positives, 1 négative	point selle
(3,-1)	1 positive, 2 négatives	point selle
(3,-3)	3 négatives	maximum local

Tableau 1 Définition des points critiques

La visualisation

Dans l'espace moléculaire, chaque sous espace délimité par une iso surface $\eta(r) = f$ est un domaine. Un domaine de localisation-f est le sous espace tel que $\eta(r) > f$ et englobe au moins un attracteur, auquel cas c'est un domaine irréductible. A l'inverse, si un ou plusieurs attracteurs sont compris dans ce domaine, il est réductible. En ajustant la valeur de f, un domaine réductible peut être réduit à plusieurs domaines réductibles, mais contenant moins d'attracteurs, ou à des domaines irréductibles.

La **Figure 1** montre le domaine réductible qu'est la paire libre de l'oxygène qui apparaît progressivement alors que $\eta(r)$ varie.

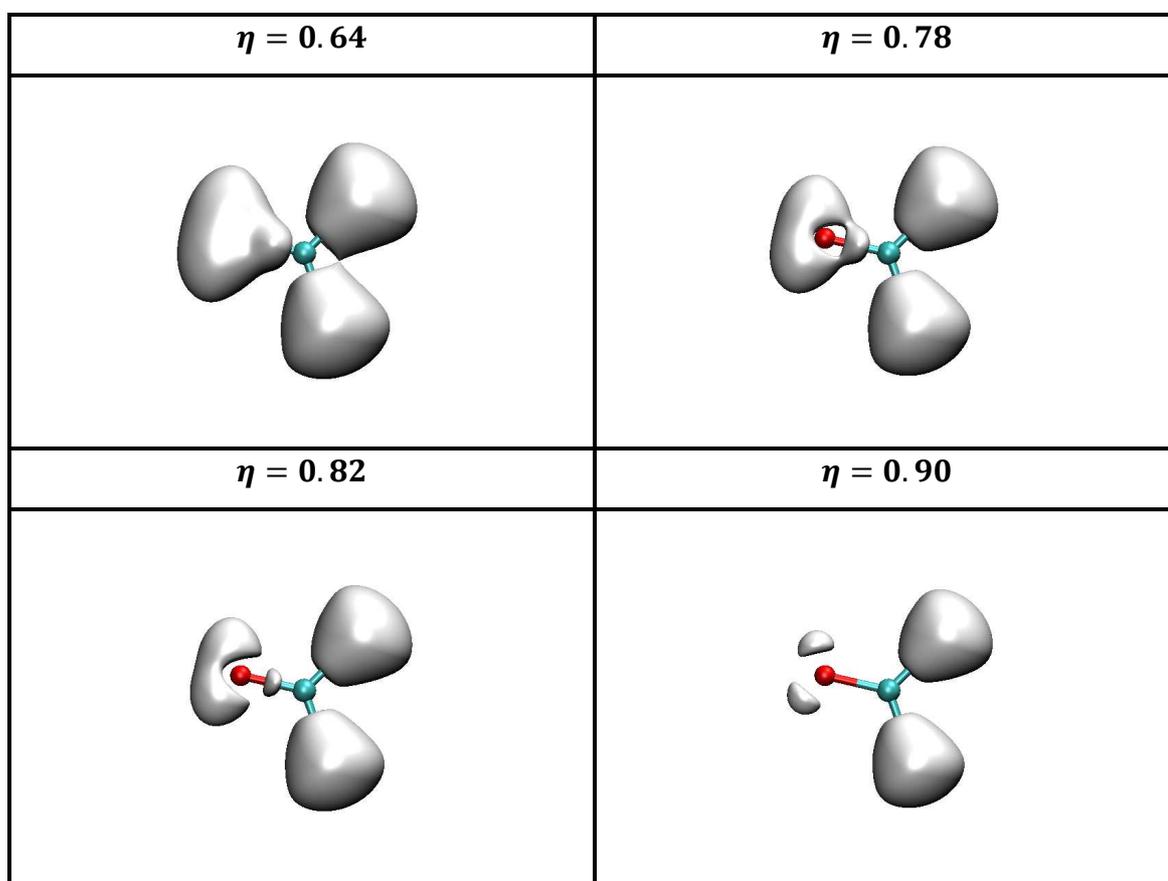


Figure 1 Domaine réductible de l'oxygène du formate en fonction de l'iso surface η

Il existe alors trois types de domaines, selon la nature des attracteurs qu'ils englobent, soit un domaine de cœur, comprenant les bassins de cœur des atomes, un domaine de valence et un domaine mixte contenant à la fois les attracteurs de cœur ou de valence.

Ensuite, l'ordre synaptique caractérise les bassins de valence selon le nombre de bassins de cœur ayant la même séparatrice. Ainsi, un ordre zéro correspond à aucune séparatrice commune pour un bassin dit asynaptique; un ordre 1 caractérise un bassin de valence, dit monosynaptique, appartenant à un seul atome et correspond donc à ses doublets non liants. Aussi, une liaison protonée est caractérisée par un bassin monosynaptique. Enfin, un ordre 2 définit une liaison covalente entre deux centres.

Ces différents types de bassins ont pour particularité de s'apparenter fortement à la description chimique de la structure moléculaire associée à la théorie VSEPR¹⁸ (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) comme les bassins de cœur, les paires libres et les liaisons covalentes. Cet outil permet une caractérisation très intuitive de différents systèmes tels que les molécules organiques, les solides ioniques, les complexes métalliques etc...

En pratique, la valeur de la fonction ELF est calculée sur une grille tridimensionnelle définie de manière à englober le système. Ensuite, à chaque bassin obtenu seront attribués un numéro et un type. Enfin la population de ces bassins est calculée ainsi que leur fluctuation. Toutes les analyses ELF ont été effectuées à l'aide d'une version modifiée du logiciel TOPMOD09¹⁹.

b. Non Covalent Interactions, NCI

Densité et gradient réduit de la densité

Si la fonction ELF est adaptée à l'étude des systèmes fortement liés, les interactions faibles ne sont pas prises en compte (sauf indirectement par le calcul de moments multipolaires locaux). Cependant, il existe un index, appelé NCI²⁰ (*Non Covalent Interactions*), qui est basé sur le gradient réduit de la densité $s(\rho)$. Ce gradient réduit, de même que la densité elle-même, peuvent être calculés en tout point de l'espace 3D.

$$s(\rho) = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}}$$

Soit une relation de proportionnalité en

$$s(\rho) \propto \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}}$$

Afin d'analyser le comportement de la densité réduite, considérons les représentations schématisées de la densité pour un atome, **Figure 2**, puis pour un système en interaction, **Figure 3**.

Sur la **Figure 2**, la densité atomique se présente comme une fonction symétrique ayant un maximum sur l'atome et décroissant rapidement de manière exponentielle de part et d'autre. Ainsi, quand $\rho \rightarrow 0$ alors $s(\rho) \rightarrow \infty$. Par contre, dans un système en interaction, le graphique 1D de la densité moléculaire présente des minima entre les centres atomiques comme sur la **Figure 3**, correspondant aux points critiques des liaisons covalentes. A ces positions, $|\nabla\rho|$ domine le comportement de la fonction. Donc, quand $|\nabla\rho| \rightarrow 0$ alors $s(\rho) \rightarrow 0$.

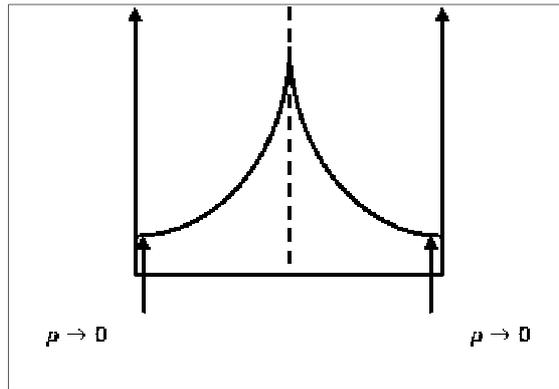


Figure 2 Densité électronique atomique en fonction de la densité réduite

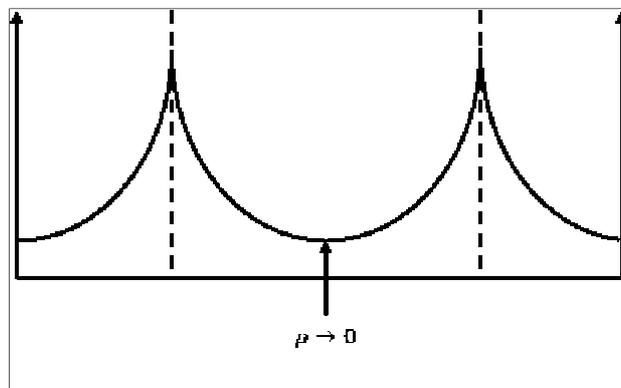


Figure 3 Densité électronique en fonction de la densité réduite d'un système en interaction

Nature des interactions faibles

En traçant le gradient réduit de la densité $s(\rho)$ en fonction de la densité ρ , la fonction va donc tendre vers zéro dans les zones d'interactions qui seront dites faibles, si la densité elle-même l'est. La nature de ces interactions peut être déterminée à partir cette fois des valeurs propres du Hessien de la densité, $\nabla^2\rho$.

Soit $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$. Pour toute interaction faible $\lambda_3 > 0$ et $\lambda_2 > \lambda_1$. Ainsi le signe du Hessien et la nature de l'interaction faible sera dépendant du signe de λ_2 .

En effet, à une valeur propre positive de λ_2 sera associée une interaction répulsive, comme la répulsion stérique ; à une valeur propre négative de λ_2 sera associée une interaction attractive, donc fortement stabilisante, par exemple la liaison-Hydrogène ; enfin à une valeur propre de $\lambda_2 \approx 0$ sera associée une interaction stabilisante mais faible telle que l'interaction de van der Waals.

A titre d'exemple, la courbe du gradient réduit de la densité $s(\rho)$ en fonction de la densité ρ multipliée par le signe de sa seconde valeur propre λ_2 du dimère de phénol est donnée en **Figure 4**.

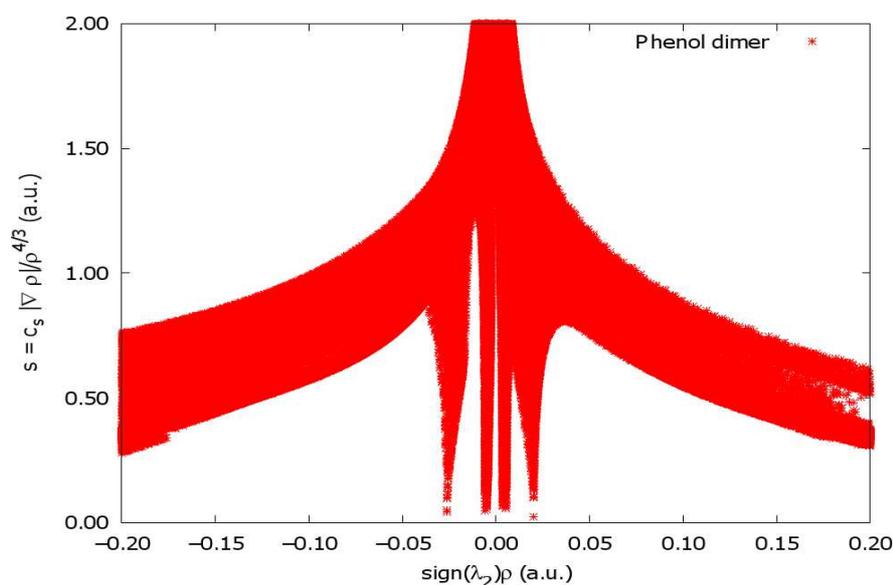


Figure 4 Courbe du gradient réduit de la densité $s(\rho)$ en fonction de la densité ρ multipliée par le signe de sa seconde valeur propre λ_2 du dimère de phénol

Visualisation

En pratique, ces zones d'interactions peuvent être représentées par leurs coordonnées dans l'espace. Un code couleur permet alors de les différencier, soit rouge pour les interactions répulsives, bleu pour les liaisons-H et vert pour les interactions de van der Waals. Tous les calculs sont effectués avec le logiciel NCIPLOT²¹.

La **Figure 5** représente le dimère de phénol et les zones d'interactions colorées en fonction de leur nature. Chacune des zones est associée à un pic sur la courbe de la **Figure 4** selon leur position.

Complémentaire de l'analyse topologique ELF, cet outil va être employé afin de mettre en évidence les différentes interactions présentes dans les systèmes.

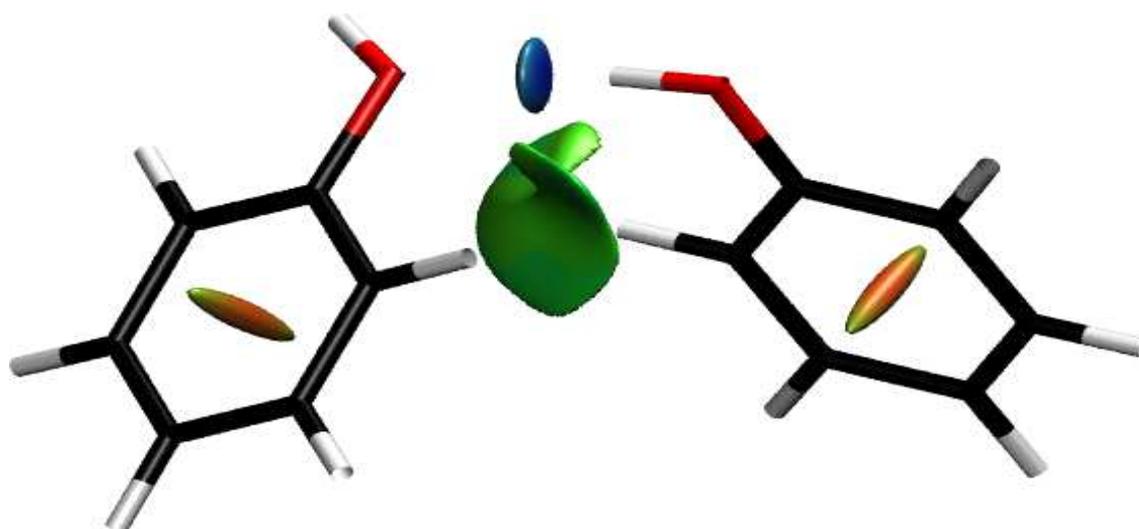


Figure 5 Nature des interactions dans le dimère de phénol

Liste des Figures

- Figure 1** Domaine réductible de l'oxygène du formate en fonction de l'iso surface η . 45
- Figure 2** Densité électronique atomique en fonction de la densité réduite 48
- Figure 3** Densité électronique en fonction de la densité réduite d'un système en interaction 48
- Figure 4** Courbe du gradient réduit de la densité $\mathbf{s}(\rho)$ en fonction de la densité ρ multipliée par le signe de sa seconde valeur propre $\lambda_2 = \nabla^2 \rho$ du dimère de phénol ... 49
- Figure 5** Nature des interactions dans le dimère de phénol 50

Bibliographie

1. Jeziorski, B.; Moszynski, R.; Szalewicz, K., Perturbation-Theory Approach to Intermolecular Potential-Energy Surfaces of Van-Der-Waals Complexes. *Chem Rev* **1994**, *94* (7), 1887-1930.
2. (a) Bagus, P. S.; Hermann, K.; Bauschlicher, C. W., A New Analysis of Charge-Transfer and Polarization for Ligand-Metal Bonding - Model Studies of Al₄Co and Al₄Nh₃. *J Chem Phys* **1984**, *80* (9), 4378-4386; (b) Bagus, P. S.; Illas, F., Decomposition of the Chemisorption Bond by Constrained Variations - Order of the Variations and Construction of the Variational Spaces. *J Chem Phys* **1992**, *96* (12), 8962-8970.
3. Kitaura, K.; Morokuma, K., New Energy Decomposition Scheme for Molecular-Interactions within Hartree-Fock Approximation. *Int J Quantum Chem* **1976**, *10* (2), 325-340.
4. Bauschlicher, C. W.; Bagus, P. S.; Nelin, C. J.; Roos, B. O., The Nature of the Bonding in Feco, Nico, and Cuco. *J Chem Phys* **1986**, *85* (1), 354-364.
5. (a) Ponder, J. W.; Wu, C. J.; Ren, P. Y.; Pande, V. S.; Chodera, J. D.; Schnieders, M. J.; Haque, I.; Mobley, D. L.; Lambrecht, D. S.; DiStasio, R. A.; Head-Gordon, M.; Clark, G. N. I.; Johnson, M. E.; Head-Gordon, T., Current Status of the AMOEBA Polarizable Force Field. *J Phys Chem B* **2010**, *114* (8), 2549-2564; (b) Sagui, C.; Pedersen, L. G.; Darden, T. A., Towards an accurate representation of electrostatics in classical force fields: Efficient implementation of multipolar interactions in biomolecular simulations. *J Chem Phys* **2004**, *120* (1), 73-87.
6. Piquemal, J. P.; Perera, L.; Cisneros, G. A.; Ren, P. Y.; Pedersen, L. G.; Darden, T. A., Towards accurate solvation dynamics of divalent cations in water using the polarizable amoeba force field: From energetics to structure. *J Chem Phys* **2006**, *125* (5).
7. (a) Clavaguera, C.; Pollet, R.; Soudan, J. M.; Brenner, V.; Dognon, J. P., Molecular dynamics study of the hydration of lanthanum(III) and europium(III) including many-body effects. *J Phys Chem B* **2005**, *109* (16), 7614-7616; (b) Stone, A.

J., Distributed Multipole Analysis, or How to Describe a Molecular Charge-Distribution. *Chem Phys Lett* **1981**, *83* (2), 233-239.

8. Applequi, J.; Carl, J. R., Polarizability of Cn Group from a Dipole Interaction Treatment of Experimental Polarizabilities of Nitriles. *J Phys Chem-Us* **1973**, *77* (17), 2090-2093.

9. (a) Thole, B. T., Molecular Polarizabilities Calculated with a Modified Dipole Interaction. *Chem Phys* **1981**, *59* (3), 341-350; (b) Halgren, T. A., Representation of Vanderwaals (Vdw) Interactions in Molecular Mechanics Force-Fields - Potential Form, Combination Rules, and Vdw Parameters. *J Am Chem Soc* **1992**, *114* (20), 7827-7843.

10. Lennard-Jones, J., On the Determination of Molecular Fields. *Proc R Soc Lon Ser-A* **1924**, *106*, 463-477.

11. (a) Gresh, N.; Claverie, P.; Pullman, A., Theoretical-Studies of Molecular-Conformation - Derivation of an Additive Procedure for the Computation of Intramolecular Interaction Energies - Comparison with Abinitio Scf Computations. *Theor Chim Acta* **1984**, *66* (1), 1-20; (b) Gresh, N.; Cisneros, G. A.; Darden, T. A.; Piquemal, J. P., Anisotropic, polarizable molecular mechanics studies of inter- and intramolecular interactions and ligand-macromolecule complexes. A bottom-up strategy. *J Chem Theory Comput* **2007**, *3* (6), 1960-1986.

12. Vignemaeder, F.; Claverie, P., The Exact Multicenter Multipolar Part of a Molecular Charge-Distribution and Its Simplified Representations. *J Chem Phys* **1988**, *88* (8), 4934-4948.

13. Piquemal, J. P.; Gresh, N.; Giessner-Prettre, C., Improved formulas for the calculation of the electrostatic contribution to the intermolecular interaction energy from multipolar expansion of the electronic distribution. *J Phys Chem A* **2003**, *107* (48), 10353-10359.

14. (a) Garmer, D. R.; Stevens, W. J., Transferability of Molecular Distributed Polarizabilities from a Simple Localized Orbital Based Method. *J Phys Chem-Us* **1989**, *93* (25), 8263-8270; (b) Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M., Compact Effective Potentials and Efficient Shared-Exponent Basis-Sets for the 1st-Row and 2nd-Row Atoms. *J Chem Phys* **1984**, *81* (12), 6026-6033.

15. Dunning, T. H., Gaussian-Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations .1. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *J Chem Phys* **1989**, *90* (2), 1007-1023.
16. Becke, A. D.; Edgecombe, K. E., A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular-Systems. *J Chem Phys* **1990**, *92* (9), 5397-5403.
17. Silvi, B.; Savin, A., Classification of Chemical-Bonds Based on Topological Analysis of Electron Localization Functions. *Nature* **1994**, *371* (6499), 683-686.
18. Gillespie, R. J., The VSEPR model revisited. *Chem Soc Rev* **1992**, *21*, 59-69.
19. Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F.; Silvi, B., Computational tools for the electron localization function topological analysis. *Comput Chem* **1999**, *23* (6), 597-604.
20. Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sanchez, P.; Contreras-Garcia, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. T., Revealing Noncovalent Interactions. *J Am Chem Soc* **2010**, *132* (18), 6498-6506.
21. Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J. P.; Beratan, D. N.; Yang, W., NCIPLLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J Chem Theory Comput* **2011**, *7*, 625-632.

Partie A.

*Analyse de l'énergie
d'interaction*

*“Une quête commence toujours par la chance du débutant. Et
s'achève toujours par l'épreuve du conquérant”*

Paulo Coelho dans l'Alchimiste

Table des Matières

A. ANALYSE DE L'ENERGIE D'INTERACTION	59
1. Energie d'interaction de systèmes dimères.....	65
a. Choix des niveaux de calcul.....	65
b. Calculs corrélés multi-configurationnels	67
c. Calculs relativistes 4-composantes	73
d. Discussion.....	74
2. Analyse de décomposition de l'énergie d'interaction.....	79
a. L'importance du terme de polarisation et le choix de la méthode	81
b. Calcul de l'énergie d'interaction.....	82
c. Analyse « f-in-core » de l'énergie d'interaction	85
d. Analyse de l'énergie d'interaction avec des électrons-f explicites.....	91
e. Comparaison petit cœur/grand cœur	92
f. Courbes d'énergie de polarisation en fonction de la distance M-O _w	96
3. Bilan	101

Liste des Figures	103
Liste des Tableaux.....	105
Liste des Annexes	107
Bibliographie.....	109

A. ANALYSE DE L'ENERGIE D'INTERACTION

Energie d'interaction : définition

En chimie quantique, l'énergie absolue d'un système en interaction est l'observable la plus simple. Elle est calculée en résolvant de manière approximée l'équation de Schrödinger du système à un niveau de théorie donnée.

$$E_{abs} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

Pour que cette énergie soit représentative de la stabilité du système, elle doit être comparée aux énergies des différents constituants. Ainsi, une énergie d'interaction peut être définie comme la différence entre l'énergie calculée de la super-molécule et la somme des énergies des fragments constituants.

$$E_{int} = E_{super-mol} - \sum E_{frag}$$

Plus la différence d'énergie entre la super-molécule et l'ensemble des monomères sera importante, plus l'énergie d'interaction sera grande en valeur absolue et plus le système sera stable.

Cette énergie d'interaction est bien entendu, fonction de la géométrie du système étudié, et va donc être calculée soit par rapport à une géométrie partiellement ou totalement optimisée (ou relaxée), soit à une géométrie donnée représentant par exemple une structure expérimentale. L'énergie la plus basse d'un système est celle de sa structure relaxée qui se traduit sur une surface d'énergie potentielle (PES pour *Potential Energy Surface*) par un minimum. Plus un système sera complexe en termes de degrés de liberté, plus sa PES le sera aussi.

Energie d'interaction : analyse

Le développement du potentiel AMOEBA pour les éléments-f, qui est le cœur de cette thèse, nécessite préalablement d'établir une courbe de référence. Le but de ce développement étant l'étude de l'hydratation des cations d'éléments-f, il s'agira alors de calculer la courbe de dissociation d'un cation lanthanide ou actinide en interaction avec une molécule d'eau, soit le système dimère $[M-OH_2]^{m+}$ représenté sur la **Figure 1** dans sa symétrie C_{2v} .

Ce système modèle, de par sa petite taille, permet en effet des calculs de chimie quantique de haut niveau incluant la corrélation électronique ou les effets relativistes, pour une courbe de référence la plus précise possible.

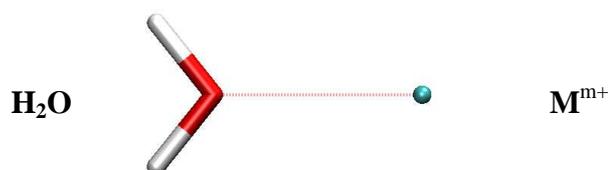


Figure 1 Système dimère $[M-OH_2]^{m+}$

Aussi, ce petit système s'imposera à travers toute notre étude comme le système modèle de référence et sera donc récurrent dans toutes les approches considérées.

Afin de rester cohérent avec l'ensemble de l'étude, tous les cations cités précédemment ont été étudiés c.à.d. les cations de configuration nf^0 : La(III), Ac(III) et Th(IV) ; nf^{14} : Lu(III) et Lr(III) ; nf^7 : Eu(II), Gd(III) et Cm(III) ; nf^6 : Eu(III) et Am(III).

Dans ce chapitre qui concerne les énergies d'interaction des systèmes dimères $[M-OH_2]^{m+}$, il a d'abord fallu identifier les méthodes les plus adaptées à l'étude d'éléments-f puis à les appliquer au calcul de l'énergie d'interaction, en considérant leurs apports ou leurs contraintes.

En premier lieu, chacune des approches choisies sera justifiée et détaillée. Ensuite, les différents résultats obtenus (structures et énergies) seront discutés en fonction de la méthode de calcul.

Dans un deuxième temps, nous avons choisi d'utiliser un outil de chimie quantique qui est l'analyse de décomposition de l'énergie d'interaction (EDA pour *Energy Decomposition Analyses*). Cette approche propose une définition de l'énergie d'interaction entre deux fragments comme la somme de différentes contributions énergétiques qui ont toutes une signification physique définie. Ce schéma de décomposition permettra d'analyser la nature des interactions entre le métal et la molécule d'eau.

Notons que dans l'optique de développer des potentiels polarisables pour les lanthanides et les actinides, l'emphase sera mis sur la composante de polarisation en évaluant notamment la contribution des électrons célibataires des systèmes à couche ouverte.

En pratique

Du fait d'un nombre élevé d'électrons dans les cations métalliques d'éléments-f, des pseudos potentiels ont été développés afin de séparer les électrons « chimiquement » inertes du cœur de ceux de la valence, qui sont les électrons impliqués dans la chimie des systèmes¹.

Deux sortes de pseudo potentiels peuvent être utilisés : des pseudos potentiels « petit cœur » qui traitent explicitement les électrons des couches 4f et 5f (des lanthanides et des actinides respectivement) ; et des pseudos potentiels « grand cœur » qui ne gardent que quelques électrons des couches supérieures dans la valence et ne traitent pas de façon explicite les électrons-f de tous les cations. On les appelle aussi « f-in-core » pour cette raison.

Les différents pseudos potentiels utilisés pendant cette thèse, les bases associées et le nombre d'électrons présent dans la valence des cations-f se trouvent en **Annexe I** et **Annexe II**. Tous les calculs seront donc effectués avec l'un ou l'autre de ces pseudos potentiels.

Ensuite, le choix d'une base suffisamment étendue pour les ligands auxquels sont complexés les cations-f, diminue les erreurs de superposition de base (BSSE pour *Basis Set Superposition Errors*). Celles-ci surviennent quand un fragment complète sa base d'orbitales en prenant celle d'un autre fragment et elles auront pour conséquence d'abaisser l'énergie d'interaction du système. Ces erreurs peuvent être corrigées *a posteriori* par la méthode de *counterpoise correction* de Boys et Bernardini².

1. Energie d'interaction de systèmes dimères.....	65
a. Choix des niveaux de calcul.....	65
<i>La corrélation électronique.....</i>	<i>65</i>
b. Calculs corrélés multi-configurationnels	67
<i>Symétrie et espace actif.....</i>	<i>67</i>
<i>Non unicité de l'espace actif.....</i>	<i>70</i>
<i>Cas particuliers : les cations Eu(III) et Am(III).....</i>	<i>70</i>
c. Calculs relativistes 4-composantes	73
<i>Choix des Hamiltoniens.....</i>	<i>73</i>
<i>Détails computationnels.....</i>	<i>73</i>
d. Discussion.....	74
<i>Energies d'interaction.....</i>	<i>74</i>
<i>Distances de liaison.....</i>	<i>75</i>
<i>Cas du Thorium.....</i>	<i>75</i>

1. Energie d'interaction de systèmes dimères

a. Choix des niveaux de calcul

Dans le but d'obtenir un champ de forces robuste, capable de modéliser des complexes de lanthanides et d'actinides dans différents environnements, le système de référence pour la paramétrisation doit être le plus précis possible, en rendant compte de la majorité des effets physiques présents.

D'une part, le nombre élevés d'électrons présents dans ces systèmes donne lieu à une énergie de corrélation importante qu'il faut traiter aussi bien à longue distance (corrélation statique) qu'à plus courte distance (corrélation dynamique). D'autre part, des effets relativistes pourraient aussi être présents dans les éléments-f et leur influence ne peut pas toujours être négligée.

Les propriétés physico-chimiques particulières de ces éléments sont d'ailleurs dues soit à un équilibre de ces deux effets, ou à l'inverse, à la prédominance de l'un par rapport à l'autre.

La corrélation électronique

Il existe deux types de corrélation électronique. La première est la corrélation statique à longue distance due à la non-unicité de l'état fondamental. Elle est donc récupérée par une approche basée sur une fonction d'onde multi-déterminante. La seconde, à courte distance est la corrélation dynamique. Il s'agit de l'énergie stabilisante due à la prise en compte des excitations dans la fonction d'onde. Une méthode qui permet alors de recouvrer l'ensemble de la corrélation électronique, aussi bien statique que dynamique est la méthode *Multi Reference Configuration Interaction* (MRCI) en permettant des excitations à partir de plusieurs configurations.

Les effets relativistes

Dans les cations lanthanides et actinides, les électrons les plus proches du noyau sont soumis à des forces électrostatiques qui vont accélérer leur mouvement à une vitesse proche de la célérité de la lumière. Ce comportement électronique différent va donner lieu à des effets qu'on appelle relativistes et qui peuvent être de deux types.

Le premier type d'effets relativistes est dit de masse-vitesse. Ce sont les effets relativistes scalaires et ils auront deux conséquences. L'une directe, est la contraction des orbitales-s et p, ce qui va les stabiliser. L'autre, indirecte concerne les orbitales-d et f de la couche la plus externe : celles-ci, écrantées par les couches de cœur vont donc être plus diffuses.

Le second type d'effets relativistes est le couplage spin-orbite qui lie le spin d'un électron à sa rotation. Ceci a pour conséquence une levée de dégénérescence des orbitales-f suite à la brisure de symétrie non relativiste. Le fait que les orbitales ne soient plus équivalentes en énergie se traduit dans les spectres d'émission par une séparation des raies.

Les effets relativistes scalaires sont généralement présents dans tous les éléments-f de par leur nombre élevé d'électrons. En revanche, le second type d'effets, bien que pouvant être très forts (jusqu'à 10eV), est plus présent dans les actinides que les lanthanides. Néanmoins, ils ont des conséquences directes sur la liaison chimique en la stabilisant ou la déstabilisant et donc sur les longueurs de liaisons associées³.

Les effets relativistes peuvent être pris en compte dans leur globalité ou partiellement via des Hamiltoniens à 4 ou 2-composantes respectivement. Par ailleurs, de manière plus générale, les effets de masse-vitesse peuvent être inclus dans les calculs à travers des pseudos potentiels « quasi-relativistes ».

b. Calculs corrélés multi-configurationnels

L'utilisation de méthodes multi-configurationnelles nécessite la définition d'un espace actif c.à.d. un jeu d'orbitales dans lequel un nombre spécifique d'électrons peut être distribué. Cet espace actif est propre à chaque système, et doit être défini à partir des mélanges orbitales et des transferts de charge qui peuvent avoir lieu entre les orbitales du ligand (H₂O) et celles du métal. Ces mélanges sont aussi déterminés par la symétrie du système.

Tous les calculs corrélés multi-configurationnels ont été effectués avec le logiciel MOLPRO⁵. Un pseudo potentiel petit cœur avec sa base associée (dont les références sont données en Annexe I et II) est utilisé pour le cation et la base augmentée de qualité triple zêta de Dunning⁶ pour les atomes du fragment H₂O.

Symétrie et espace actif

Dans le dimère [M-OH₂]^{m+} où la molécule d'eau est gelée dans sa géométrie expérimentale⁴ (longueur de liaison d_{O-H}=0.957Å et angle HOH=104.5°), le système se trouve dans le groupe de symétrie C_{2v}. Les différentes orbitales du ligand ou du cation seront alors de symétrie A1, B1, B2 ou A2 et seules les orbitales du même groupe pourront interagir ensemble selon les règles de symétrie.

Pour définir l'espace actif, les orbitales occupées de plus haute énergie du ligand et les orbitales vacantes de plus basse énergie du métal sont considérées.

En effet, un transfert partiel d'électrons peut se faire des HOMOs (*Highest Occupied Molecular Orbital*) de H₂O vers les LUMOs (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) du cation métallique si les énergies de ces orbitales sont proches et si elles sont de la même symétrie. Dans notre système, la HOMO de l'eau est la paire libre de l'oxygène (2p_y) de symétrie B1.

Tous les espaces actifs définis pour les différents systèmes dimères $[M-OH_2]^{m+}$ - où M est le cation - en symétrie C_{2V} sont donnés dans le **Tableau 1**.

Basé sur les données du **Tableau 1**, l'espace actif est généralement constitué des deux électrons de la $2p_y$ du fragment H_2O (correspondant à l'orbitale $6b_1$ dans le cas des cations Lu(III) et Lr(III) et à l'orbitale $4b_1$ pour les autres cas) distribués dans une ou plusieurs orbitales vacantes de symétrie B_1 du cation.

Il s'agit alors des orbitales les plus proches en énergie, soit les orbitales $5d$ ou $6d$ pour les lanthanides et actinides respectivement. Une orbitale supplémentaire est rajoutée dans les espaces actifs des dimères de Lu(III), Ac(III), et Lr(III) ; il s'agit de l'orbitale $6p$ de Lu(III) et de l'orbitale $7p$ des deux autres cations. Le mélange orbitalaire est alors autorisé entre ces orbitales qui ont toutes la même symétrie et sont proches en énergie. L'espace actif est mieux défini.

Dans le cas des cations à couche ouverte, les orbitales-f des symétries A_1 , B_2 et A_2 sont aussi rajoutées dans l'espace actif afin que toutes les configurations électroniques possibles de l'état fondamental soient prises en compte.

Dimère	Espace Actif
$[\text{La-OH}_2]^{3+}$	4b ₁ 5b ₁ 6b ₁ 7b ₁
$[\text{Eu-OH}_2]^{3+}$	11a ₁ 4b ₁ 5b ₁ 6b ₁ 7b ₁ 5b ₂ 6b ₂ 2a ₂
$[\text{Eu-OH}_2]^{2+}$	10a ₁ 11a ₁ 4b ₁ 5b ₁ 6b ₁ 7b ₁ 5b ₂ 6b ₂ 2a ₂
$[\text{Gd-OH}_2]^{3+}$	10a ₁ 11a ₁ 4b ₁ 5b ₁ , 6b ₁ 7b ₁ 5b ₂ 6b ₂ 2a ₂
$[\text{Lu-OH}_2]^{3+}$	6b ₁ 7b ₁ , 8b ₁
$[\text{Ac-OH}_2]^{3+}$	4b ₁ 5b ₁ , 6b ₁ 7b ₁ 8b ₁
$[\text{Th-OH}_2]^{4+}$	4b ₁ 5b ₁ 6b ₁ 7b ₁
$[\text{Am-OH}_2]^{3+}$	11a ₁ 4b ₁ 5b ₁ 6b ₁ 7b ₁ 5b ₂ 6b ₂ 2a ₂
$[\text{Cm-OH}_2]^{3+}$	10a ₁ 11a ₁ 4b ₁ 5b ₁ 6b ₁ 7b ₁ 5b ₂ 6b ₂ 2a ₂
$[\text{Lr-OH}_2]^{3+}$	6b ₁ 7b ₁ , 8b ₁

Tableau 1 Espace actif pour le calcul de l'énergie d'interaction des dimères $[\text{M-OH}_2]^{m+}$ avec une méthode multi-configurationnelle

Non unicité de l'espace actif

Il faut rappeler ici que la définition d'un espace actif est non empirique. Les espaces actifs présentés dans le **Tableau 1** sont le résultat d'un choix, qui a été fait, basé sur un compromis entre la taille de l'espace actif et le coût de calcul.

En effet, le but de notre étude est de développer un champ de forces pour les éléments-f qui serait entièrement paramétré sur une courbe de dissociation de référence quantique. Cependant, les orbitales de l'espace actif ont été choisies afin de décrire le système de manière la plus physique possible en prenant en compte des orbitales supplémentaires quand elles étaient impliquées dans le transfert de charge. Par ailleurs, nous avons voulu introduire une certaine systématique dans la méthodologie, y compris dans le choix des orbitales à inclure dans l'espace actif.

De plus, il a été démontré par Gourlaouen et al. que l'inclusion d'électrons et d'orbitales supplémentaires dans l'espace actif n'abaissait l'énergie du système que de peu.

Cas particuliers : les cations Eu(III) et Am(III)

Le calcul de l'énergie d'un système dans un groupe de symétrie implique aussi la notion de symétrie de la fonction d'onde. Les cations nf^0 et nf^{14} ont une fonction d'onde de symétrie A1 alors que les cations de configuration nf^7 avec leur couche semi-pleine ont une fonction d'onde de symétrie A2. Par contre, dans le cas des cations à couche ouverte Eu(III) et Am(III), la distribution des six électrons célibataires dans les quatorze spin-orbitales peut se faire de plusieurs façons ; et selon la répartition électronique, la fonction d'onde résultante est de symétrie variable : A1, B1, B2 ou A2.

Dans le cas de ces deux cations, un calcul MRCI a été effectué dans chacune des symétries, dont une est de plus basse en énergie et correspond donc au système le plus stable. La fonction d'onde de la symétrie associée au système le plus stable sera alors retenue pour la suite des calculs.

Le **Tableau 2** et le **Tableau 3** donnent l'énergie absolue des différentes configurations des systèmes $[\text{Eu-OH}_2]^{3+}$ et $[\text{Am-OH}_2]^{3+}$ respectivement ainsi que la répartition des électrons dans les orbitales-f des cations Eu(III) et Am(III).

La configuration la plus stable est celle de plus basse énergie, soit celle de symétrie A2 dans le cas de Eu(III). En ce qui concerne le cation Am(III), deux des configurations sont quasiment dégénérées en énergie : A1 et B2. La fonction d'onde que nous avons alors choisie est celle de symétrie A1, et ce choix repose une fois de plus sur la praticité du calcul.

En effet, dans cette configuration électronique, les deux orbitales-f de symétrie B1 (impliquées dans le transfert de charge) sont occupées alors que celle de symétrie A2 est vacante. De plus, en maintenant la symétrie de la fonction d'onde du système, son occupation est interdite. Elle le reste, même en tenant compte des excitations simples, et seules les excitations doubles feront intervenir une orbitale de symétrie A2.

Celle-ci peut alors être exclue de l'espace actif, car elle ne se mélangera pas avec l'état fondamental dans cette distribution électronique. Ceci aura pour conséquence de réduire le nombre d'états à traiter et donc de diminuer les coûts de calcul.

L'énergie absolue du dimère $[\text{Am-OH}_2]^{3+}$ calculée avec une fonction d'onde multi-configurationnelle de symétrie A2 n'a pas convergé. Elle n'est pas présentée dans ce tableau.

Symétrie de la Ψ	Energie (u.a.)	Occupation des électrons-4f
A1	-783.86789772	
B1	-783.87157582	
B2	-783.87389294	
A2	-783.87411336	

Tableau 2 Energie absolue du système $[\text{Eu-OH}_2]^{3+}$ en fonction de la symétrie de la fonction d'onde

Symétrie de la Ψ	Energie (u.a.)	Occupation des électrons-5f
A1	-669.00104489	
B1	-669.00102784	
B2	-669.00104998	
A2	NC	

Tableau 3 Energie absolue du système $[\text{Am-OH}_2]^{3+}$ en fonction de la symétrie de la fonction d'onde

c. Calculs relativistes 4-composantes

Choix des Hamiltoniens

Afin d'estimer l'importance des effets relativistes (aussi bien scalaires que de spin-orbite) dans ces systèmes d'éléments-f, un Hamiltonien à 4-composantes peut être utilisé pour le calcul des structures et des énergies d'interaction tel que l'Hamiltonien de Dirac-Coulomb.

Il est associé à une fonction d'onde de type Hartree-Fock pour donner l'approche Dirac-Hartree-Fock. Dans cette approximation, la fonction d'onde est donc mono-déterminante et n'inclut pas la corrélation électronique, qu'elle soit à courte ou longue distance. Bien évidemment des fonctions d'onde multi-configurationnelles peuvent être employées mais les coûts de calculs sont élevés.

Les valeurs obtenues à l'issue d'un calcul relativiste pourront être directement comparées à celles calculées de manière non relativiste avec un Hamiltonien tel que celui de Levy-Lebond.

Détails computationnels

L'étude de l'énergie d'interaction du système dimère $[M-OH_2]^{m+}$ consiste d'abord à optimiser le dimère dans la symétrie C_{2v} . Les bases relativistes tous électrons triple zêta de Dyall⁷ ont été employées pour les différents cations et la base aug-cc-pVTZ de Dunning⁶ sur les atomes du fragment H_2O . Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel DIRAC10⁸.

d. Discussion

Le **Tableau 4** résume les différentes énergies d'interaction (en kcal/mol) ainsi que les distances d'équilibre métal-ligand (en Å) calculées aux trois niveaux de théorie : corrélé non relativiste (MRCI), relativiste (Dirac-Coulomb) et non relativiste (Levy-Leblond).

De par leur nature multi-configurationnelle, qui n'est pas prise en compte dans une fonction d'onde de type Hartree-Fock, les calculs relativistes des dimères de cations à couche ouverte n'ont pu être effectués. En effet, la fonction d'onde mono-déterminantale était insuffisante pour la description de ces systèmes et ne convergait donc pas. Bien que des approches de type MRCI-4-composantes existent, elles n'étaient pas applicables à nos systèmes de par le nombre important d'électrons présents et qui sont tous traités de manière explicite. En revanche, tous les systèmes à couche fermée ont bien été calculés.

Energies d'interaction

La prise en compte de la corrélation électronique (aussi bien statique que dynamique) dans l'approche multi-référence MRCI, a largement contribué à la stabilisation du système en abaissant l'énergie d'interaction. En effet, la différence d'énergie entre les valeurs calculées en MRCI et avec l'Hamiltonien de Levy-Leblond correspond à plus de huit pour cent de l'énergie d'interaction corrélée. Elle est par ailleurs croissante en fonction du nombre d'électrons dans le système, étant associée à leur interaction.

En revanche, la différence entre les énergies relativistes et non relativistes (sans prise en compte de la corrélation électronique) est plus faible, bien qu'elle dépende aussi du numéro atomique des cations. Aussi, les effets relativistes étant plus présents dans les actinides, la différence d'énergie est plus conséquente et traduit ce comportement chimique.

Distances de liaison

L'augmentation - en valeur absolue - de l'énergie d'interaction s'accompagne d'une contraction de la distance de liaison optimisée.

D'une part, la prise en compte des effets relativistes dans le calcul tend à renforcer la liaison. En effet, le terme de couplage masse-vitesse, qui est généralement prépondérant, est purement stabilisant. Ainsi, la différence entre les distances de liaison calculée avec l'Hamiltonien de Dirac-Coulomb et de Levy-Leblond, est représentative de cet effet : les distances optimisées « relativistes » sont plus faibles que les distances optimisées « non relativistes ».

D'autre part, les effets stabilisants de la corrélation électronique se traduisent par une diminution de la distance optimale métal-ligand entre la valeur calculée avec l'Hamiltonien non relativiste Levy-Leblond couplé à une fonction d'onde mono-déterminante, et celle obtenue avec la fonction d'onde doublement corrélée (corrélation statique et dynamique) MRCI. Cependant, il est à noter que la contraction des distances n'est due qu'à la corrélation dynamique à courte portée ; la corrélation statique ayant tendance à déstabiliser le système.

Cas de $[Th-OH_2]^{4+}$

Cependant, les remarques faites au paragraphe précédent sont en général vraies mais il existe des exceptions en fonction des orbitales impliquées dans la liaison. Pour le Thorium, les différences entre les énergies d'interaction calculées avec les trois approches ne présentent pas les mêmes tendances dans le cas du système $[Th-OH_2]^{4+}$. En effet, en prenant en compte les effets relativistes dans l'approche 4-composantes, l'énergie d'interaction diminue et la distance de liaison augmente. Il faut rappeler que l'interaction se fait au travers des orbitales 6d et 5f du Thorium, via un transfert de charge provenant du ligand. Ces orbitales sont sensibles au couplage spin-orbite qui déstabilise d'autant plus les orbitales que leur moment angulaire est élevé. Par conséquent, les orbitales 6d et 5f vont être moins électrophiles. Le transfert de charge est affaibli et donc la liaison aussi.

Dimère	MRCI		Dirac-Coulomb		Levy-Leblond	
	d_{opt}	E_{int}	d_{opt}	E_{int}	d_{opt}	E_{int}
[La-OH ₂] ³⁺	2.315	-91.84	2.358	-84.21	2.360	-84.03
[Eu-OH ₂] ³⁺	2.197	-107.80	-	-	-	-
[Eu-OH ₂] ²⁺	2.427	-47.32	-	-	-	-
[Gd-OH ₂] ³⁺	2.191	-108.41	-	-	-	-
[Lu-OH ₂] ³⁺	2.100	-118.90	2.128	-109.10	2.161	-104.74
[Ac-OH ₂] ³⁺	2.427	-84.30	2.455	-76.54	2.460	-75.72
[Th-OH ₂] ⁴⁺	2.218	-160.40	2.218	-147.50	2.164	-158.15
[Am-OH ₂] ³⁺	2.270	-102.19	-	-	-	-
[Cm-OH ₂] ³⁺	2.255	-108.41	-	-	-	-
[Lr-OH ₂] ³⁺	2.163	-111.75	2.174	-105.53	2.265	-93.94

Tableau 4 Comparaison des distances optimisées d_{opt} (Å) et des énergies d'interaction E_{int} (kcal/mol) des dimères $[M-OH_2]^{m+}$ obtenues au niveau corrélé multi-référence (MRCI) et à un niveau non corrélé avec un Hamiltonien à 4-composantes relativiste (Dirac-Coulomb) et non relativiste (Levy-Leblond)

2. Analyse de décomposition de l'énergie d'interaction.....	79
<i>Cations lanthanoides et actinoides : similaires ou différents ?</i>	79
<i>Analyse de décomposition de l'énergie</i>	80
a. L'importance du terme de polarisation et le choix de la méthode	81
b. Calcul de l'énergie d'interaction.....	82
<i>Le pseudo potentiel : petit cœur vs grand cœur</i>	82
<i>Validation du pseudo potentiel.....</i>	83
c. Analyse « f-in-core » de l'énergie d'interaction	85
<i>L'énergie du premier ordre</i>	85
<i>L'énergie de polarisation</i>	88
<i>L'énergie de transfert de charge</i>	89
d. Analyse de l'énergie d'interaction avec des électrons-f explicites.....	91
e. Comparaison petit cœur/grand cœur	92
<i>Cas du système [Th-OH₂]⁴⁺</i>	92
<i>Cas du système [Lr-OH₂]³⁺</i>	95
f. Courbes d'énergie de polarisation en fonction de la distance M-O _w	96

2. Analyse de décomposition de l'énergie d'interaction

Cations lanthanoides et actinoides : similaires ou différents ?

Un cation lanthanide et son homologue actinide – situés dans le tableau périodique dans deux lignes successives – possèdent une configuration électronique identique dans leur couche externe. Ainsi, les éléments de ces deux séries ont des comportements chimiques très proches, surtout quand ils se trouvent au degré d'oxydation +III. Ce degré d'oxydation est le plus commun parmi les lanthanides ainsi que pour les éléments transplutoniens de la série des actinides, par exemple dans le cas de l'Américium ou du Curium.

Ils ont donc la même charge, un rayon ionique proche⁹ et leurs orbitales de valence sont des orbitales-f partiellement ou totalement remplies. Par ailleurs, ils sont communément décrits comme des acides durs dans la classification de Pearson¹⁰, avec une préférence pour les ligands durs, donateurs d'oxygène. Par conséquent, leur chimie est gouvernée par des interactions de nature essentiellement électrostatique ou stérique.

Les lanthanides et actinides trivalents ont donc un comportement chimique très proche, mais il existe cependant plusieurs cas où ces mêmes cations se trouvent sélectivement complexés par certains ligands. Par exemple, des molécules donneur d'azote utilisées notamment dans les processus d'extraction¹¹ (traitement du combustible nucléaire usé) lient préférentiellement un cation actinide au degré d'oxydation +III, plutôt qu'un cation lanthanide.

Au regard de ces comportements divergents, il serait intéressant d'investiguer cette propriété de complexation sélective en étudiant l'interaction entre le cation et son ligand, plus particulièrement en terme d'énergie d'interaction.

Analyse de décomposition de l'énergie

Comme annoncé précédemment, il existe un outil d'analyse de l'énergie d'interaction, qui la décompose en plusieurs contributions distinctes ayant un sens physique interprétable.

En effet, elle redéfinit l'énergie d'interaction entre deux fragments (un cation M et un ligand L) en la somme de plusieurs termes énergétiques qui sont : l'interaction électrostatique Coulombienne (E_{elec}), la répulsion de Pauli liée à la répulsion entre électrons de même spin (E_{Pauli}), la polarisation d'un monomère c.à.d. la relaxation des orbitales occupées dans ses orbitales virtuelles sous l'influence du champ électrique généré par le second fragment (E_{pol}) et le transfert de charge entre les monomères (E_{ct}) qui correspond aux phénomènes de donation/rétro-donation dans la chimie des organométalliques.

$$E_{int} = E_{elec} + E_{Pauli} + E_{pol} + E_{ct}$$

Le calcul de chacun des termes est décrit dans la partie METHODES DE CHIMIE THEORIQUE.

De par leur définition même, ces termes sont liés soit à l'ionicité de la liaison ou à son degré de covalence. En conséquence, la nature de l'interaction entre un cation métallique et un ligand va être fortement dépendante de l'importance relative des différentes contributions à l'énergie d'interaction d'un système donné.

a. L'importance du terme de polarisation et le choix de la méthode

Outre l'aspect fondamental de l'étude de la décomposition de l'énergie d'interaction, ce travail avait pour but plus pragmatique d'obtenir des courbes de l'énergie de polarisation (E_{pol}) en fonction de la distance inter-fragment en vue du développement de potentiels polarisables. En effet, aussi bien dans AMOEBA que dans SIBFA, une courbe quantique de référence est requise afin de paramétrer le terme explicite de polarisation présent dans les champs de forces.

Aussi, le choix de la méthode de décomposition s'est tout naturellement porté sur le *Constrained Space Orbital Variation*¹² (CSOV) qui permet effectivement d'obtenir un terme de polarisation explicite. Si par ailleurs, la procédure développée par Morokuma¹³ propose aussi une composante explicite de polarisation, elle ne prend pas en compte l'anti-symétrisation de la fonction d'onde comme le fait l'approche CSOV.

Or les termes du second ordre (la polarisation et le transfert de charge) sont fortement dépendants de l'anti-symétrie des orbitales qui permet de modérer la relaxation des orbitales occupées et d'éviter ainsi une surpolarisation de la liaison et par conséquent un transfert de charge accentué.

Cependant, le choix du CSOV va restreindre les niveaux de calculs à la méthode Hartree-Fock ou pour un niveau corrélé, à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Or dans le cas des éléments-f, peu de fonctionnelles ont été conçues pour leur étude et des erreurs de surestimation du terme de transfert de charge pourraient survenir à ce niveau de théorie.

De plus, bien que la méthode perturbative SAPT¹⁴ (*Symmetry Adapted Perturbation Theory*) inclue la corrélation dynamique, celle-ci ne propose pas un découplage de l'énergie d'induction en un terme de polarisation et un terme de transfert de charge, et ne permet donc pas d'obtenir une énergie de polarisation pure.

b. Calcul de l'énergie d'interaction

Le pseudo potentiel : petit cœur vs grand cœur

Les analyses d'énergie d'interaction se font sur les mêmes systèmes que précédemment, et ce, afin de garder une cohérence au niveau des géométries et de rendre l'étude de ces systèmes modèles la plus complète possible. De même la base augmentée de qualité triple zêta de Dunning⁶ (aug-cc-pVTZ) est gardée pour le ligand, mais dans le cas du cation deux conditions de calculs sont possibles : d'une part l'utilisation de pseudo potentiel « petit cœur » qui traite de façon explicite les électrons des couches externes, ou les pseudos potentiels « grand cœur » qui eux confinent les électrons-f dans le cœur.

Les premiers ont jusque là été systématiquement employés pour les différents calculs afin de conserver une partie de la physique du système, notamment dans le cas de systèmes avec des cations couche ouverte. Si le but premier de cette étude est d'investiguer la nature de l'interaction entre un cation-f et son ligand le plus simple, un objectif annexe, et pas le moindre, est d'obtenir la première décomposition de l'énergie d'interaction sur un système couche ouverte – avec un pseudo potentiel petit cœur - pour un métal du bloc-f.

Cette approche va apporter une contribution supplémentaire, qui est l'énergie de polarisation des électrons célibataires. La quantification de cette contribution permettra d'une part de valider l'utilisation de pseudos potentiels grand cœur pour obtenir les énergies associées aux différents termes, et aussi d'étudier l'influence des électrons célibataires sur la liaison métal-ligand.

Validation du pseudo potentiel

Une étape préliminaire à la découpe a consisté à calculer l'énergie d'interaction des différents systèmes, corrigée de BSSE, avec les deux types de pseudo potentiels, et ce afin d'estimer l'erreur éventuelle entre les deux approches. Les calculs ont été effectués avec le logiciel GAUSSIAN09¹⁵ et les valeurs obtenues se trouvent dans le **Tableau 5**.

En comparant les résultats obtenus avec les deux pseudos potentiels au niveau Hartree-Fock, peu de différence est relevée entre les énergies, exceptée dans le cas du Thorium(IV). Cette divergence de l'ordre de la dizaine de kcal/mol nous a interpellés car elle ne correspond pas à l'ordre de grandeur de l'erreur générale. Aussi, des tests de pseudos potentiels avaient été conduits préalablement, notamment en employant le pseudo potentiel grand cœur CRENL78¹⁶ sur le cation dans un dimère $[\text{Th-OH}_2]^{4+}$. Le résultat obtenu est aussi inséré dans le **Tableau 5**.

Le point soulevé par ce tableau est l'importance de rester prudent lors du choix du niveau et des conditions de calcul. Le choix du pseudo potentiel - surtout s'il s'agit d'un pseudo potentiel grand cœur - est aussi important car si dans bien des cas, ils sont parfaitement optimisés, il arrive qu'ils ne soient pas adaptés à l'étude de systèmes particuliers.

Notons aussi, que le pseudo potentiel grand cœur du Gadolinium n'est pas correctement traité par GAUSSIAN09, d'où l'impossibilité d'obtenir une énergie d'interaction dans le **Tableau 5**.

Dans notre cas, les pseudos potentiels grands cœur de Dolg restent une bonne approximation pour une première analyse de décomposition de l'énergie d'interaction des complexes mono-aqua de cations d'éléments-f.

Dimère	d_{opt} (Å)	large core		small core	
		E_{int}	E_{bsse}	E_{int}	E_{bsse}
[La-OH ₂] ³⁺	2.315	-82.25	-82.33	-85.42	-85.50
[Eu-OH ₂] ³⁺	2.197	-90.99	-91.06	-91.01	-91.08
[Eu-OH ₂] ²⁺	2.427	-43.54	-43.81	-44.83	-44.88
[Gd-OH ₂] ³⁺	2.191	XX	XX	-98.06	-98.16
[Lu-OH ₂] ³⁺	2.100	-106.47	-106.82	-108.83	-108.95
[Ac-OH ₂] ³⁺	2.427	-74.37	-74.40	-76.85	-76.92
[Th-OH ₂] ⁴⁺	2.218	-135.93	-135.96	-146.28	-146.44
**	-	-144.95	-145.04	-	-
[Am-OH ₂] ³⁺	2.270	-87.98	-88.01	-90.10	-89.08
[Cm-OH ₂] ³⁺	2.255	-90.01	-90.04	-92.42	-92.52
[Lr-OH ₂] ³⁺	2.163	-102.40	-102.45	-103.61	-103.72

Tableau 5 Energie d'interaction (E_{int}) et énergie corrigée de l'erreur de superposition de base (E_{bsse}) calculées avec les pseudos potentiels grand cœur et petit cœur. Toutes les énergies sont en kcal/mol. ** = valeurs obtenues avec le pseudo potentiel CRENB� ; XX = contribution non convergée

c. Analyse « f-in-core » de l'énergie d'interaction

Le **Tableau 6** donne l'analyse de décomposition de l'énergie d'interaction des différents complexes mono-aqua de cations-f obtenus avec un pseudo potentiel grand cœur. Les valeurs sont arrangées en fonction du nombre atomique croissant.

L'énergie du premier ordre

E1 représente l'énergie du premier ordre c.à.d. la somme des termes électrostatique et échange-répulsion. Ces valeurs peuvent facilement se regrouper car elles sont calculées sur le même principe d'orbitales gelées.

L'ordre de grandeur de cette contribution dépend bien entendu de la charge du système et de la masse atomique Z du cation métallique. Or, tous les pseudos potentiels grand cœur employés ont été créés de façon à n'avoir plus que huit électrons dans la valence. Cependant, ils ont été définis de manière à quand même prendre en compte le nombre atomique croissant d'un bout à l'autre de chaque série (lanthanide puis actinide).

Une première tendance peut déjà être extraite de cette colonne, notamment dans le cas des cations trivalents : en effet, l'importance du terme E1 croit en même temps que la masse atomique ce qui donne lieu aux relations suivantes dans la série des lanthanides (Ln) et des actinides (An) respectivement : Ln(III) : La < Eu < Gd < Lu et An(III) : Ac < Am < Cm < Am < Lr.

De même, en comparant un cation lanthanide et son homologue actinide, ayant donc la même configuration électronique des couches de valence ex: nf^6 ou nf^{14} , le terme du premier ordre est plus important dans le cas des complexes d'actinides et démontre bien la capacité du pseudo potentiel grand cœur de rendre compte de l'augmentation du nombre atomique d'une série à l'autre.

Le pourcentage relatif de l'énergie du premier ordre par rapport à l'énergie d'interaction totale, %E1, est aussi donné dans le **Tableau 6**. La tendance observée en comparant ces énergies « relatives » %E1 aux énergies « absolues » E1 en fonction des différents cations est différente.

La contribution relative des énergies du premier ordre est plus faible dans les cations à couche ouverte (aussi bien lanthanide que actinides) que dans les cations à couche fermée : Ln(III) : Eu < Gd < La < Lu et An(III) : Am < Cm < Lr < Ac. En conséquent, les cations à couche ouverte devraient être moins impliqués dans des interactions purement électrostatiques que les cations trivalents de configuration nf^0 ou nf^{14} qui peuvent plus facilement être assimilés à des charges ponctuelles. Le caractère moins dur des cations à couche ouverte, provient des électrons célibataires plus impliqués dans les interactions.

Aussi, en comparant entre eux les cations à couche fermée des deux séries, une différence survient. Le Lutétium(III) a une contribution de l'énergie « frozen core » plus grande que le Lanthane(III) ; il serait donc plus électrostatique. En effet, la couche 4f complètement pleine de Lu(III), située profondément dans le cœur Xénon, ainsi que son faible rayon ionique font de Lu(III) un cation plus dur que La(III).

En revanche, bien que le cation Lawrencium(III) ait le plus petit rayon ionique de la série des actinides ainsi qu'une couche 5f pleine, son comportement n'est pas analogue à celui de Lu(III). Contrairement aux orbitales-4f, les orbitales-5f sont très diffuses et proches en énergie avec les orbitales de valence 7s et 6p. Un mélange orbitalaire peut alors survenir, et les orbitales-5f impliquées dans des liaisons à caractère plus covalent que son homologue lanthanide.

Les comportements des cations lanthanides et actinides sont donc à la fois proches et différents, car si leur configuration électronique des couches externes identique leur confèrent des propriétés chimiques similaires, la différence intrinsèque entre les orbitales de la couche 4f et 5f fait survenir ces dissemblances.

Dimère	E1	E _{pol}	E _{ct}	E _{int}	%E1	%POL	%CT
[La-OH ₂] ³⁺	-24.48	-44.41	-10.97	-82.31	29.74	53.95	13.32
[Eu-OH ₂] ³⁺	-26.34	-49.77	-14.67	-93.69	28.11	53.12	15.65
[Eu-OH ₂] ²⁺	-21.18	-17.69	-4.26	-43.73	48.43	40.46	9.74
[Gd-OH ₂] ³⁺	-27.88	-50.01	-14.69	-95.42	29.22	52.41	15.39
[Lu-OH ₂] ³⁺	-32.50	-55.03	-17.16	-107.72	30.17	51.09	15.93
[Ac-OH ₂] ³⁺	-26.74	-39.44	-6.62	-74.58	35.85	52.88	8.87
[Th-OH ₂] ⁴⁺	-26.23	-86.96	-17.99	-136.75	19.18	63.59	13.16
[Am-OH ₂] ³⁺	-28.71	-45.87	-11.15	-88.17	32.56	52.02	12.65
[Cm-OH ₂] ³⁺	-29.70	-46.50	-11.52	-90.19	32.93	51.56	12.77
[Lr-OH ₂] ³⁺	-34.64	-51.70	-13.47	-102.52	33.79	50.42	13.14

Tableau 6 Décomposition de l'énergie d'interaction des complexes mono-aqua de cations-f et pourcentages relatifs des contributions. Les énergies sont en kcal/mol.

L'énergie de polarisation

Deuxièmement, en nous reportant encore au **Tableau 6**, nous constatons que la contribution relative de l'énergie de polarisation (%POL) s'élève à près de 50% de l'énergie d'interaction totale.

Comme l'énergie de polarisation dépend aussi de la charge du système, elle vaut donc 40% dans le cas du système du cation divalent Eu(II), et plus de 60% dans le système du cation tétravalent Th(IV). Ces valeurs sont en italique dans le **Tableau 6**. Néanmoins, dans ces deux cas mais aussi dans les autres systèmes de cations trivalents, la contribution de la composante de polarisation est toujours supérieure à l'énergie du premier ordre.

Aussi, une tendance peut se retrouver une fois de plus dans l'importance relative (%POL) du terme de polarisation. En pourcentage croissant de la contribution, nous avons les mêmes relations que précédemment, soit dans la série des lanthanides (Ln) et des actinides (An) respectivement : Ln(III): La < Eu < Gd < Lu et An(III) Ac < Am < Cm < Lr.

Etant près de deux fois plus importante que la contribution du premier ordre, l'énergie de polarisation confère une certaine covalence à l'interaction entre le cation-f et son ligand. La forte polarisabilité atomique des cations, couplée à leur charge élevée se traduit par cette contribution non négligeable à l'énergie d'interaction.

L'énergie de transfert de charge

Enfin, la composante de transfert de charge (E_{ct}) qui correspond aux phénomènes de donation (du ligand A au métal B) et rétro-donation (du métal B au ligand A) s'élève dans presque tous les cas à près de 15%.

Ce terme est calculé en autorisant la relaxation de toutes les orbitales (virtuelles et occupées) des fragments. Aussi il est clairement dépendant de la distance optimisée métal-ligand. En effet, quelle que soit la charge du système, le pourcentage de transfert de charge augmente alors que la distance optimale inter-fragment diminue.

Le **Tableau 7** présente les différents complexes mono-aqua, non plus en fonction des Z croissant mais en fonction du pourcentage croissant de la contribution (%CT) et par conséquent de la distance optimisée d_{opt} décroissante - du moins série par série - dans les systèmes. Parmi ces données se trouvent une colonne consacrée à la donation ($CT_{A \rightarrow B}$) et une fois de plus les valeurs de cette colonne suivent la même tendance c.à.d. qu'elles vont augmenter à mesure que diminue la distance optimale métal-ligand.

A l'inverse, la rétro-donation ($CT_{B \rightarrow A}$) du cation au ligand n'est pas systématique en fonction de la longueur de liaison. Il semblerait qu'elle soit d'une part fonction de la nature couche ouverte ou fermée du cation, et d'autre part, parmi les cations couche fermée, du remplissage de leurs orbitales-f.

A titre d'exemple, la rétro-donation du cation Lawrencium(III) est bien plus faible que dans le système de Ac(III). Il semblerait que Lr(III) soit un cation très dur dont les orbitales-5f complètement remplies sont presque inactives. Inversement, le cation Lu(III) de même configuration électronique a un comportement tout à fait différent car la rétro-donation du métal vers le ligand est de l'ordre de la kcal/mol. Les électrons 4f de ce cation semblent donc beaucoup plus réactifs et plus impliqués dans l'interaction métal-ligand.

Dimère	$d_{\text{opt}}(\text{Å})$	$\text{CT}_{\text{B}\rightarrow\text{A}}$	$\text{CT}_{\text{A}\rightarrow\text{B}}$	Total CT	% CT
[Ac-OH ₂] ³⁺	2.427	-0.303	-6.312	-6.615	8.87
[Eu-OH ₂] ²⁺	2.427	-0.172	-4.089	-4.261	9.74
[Am-OH ₂] ³⁺	2.270	-0.195	-10.956	-11.151	12.65
[Cm-OH ₂] ³⁺	2.255	-0.178	-11.340	-11.518	12.77
[Lr-OH ₂] ³⁺	2.163	-0.125	-13.347	-13.472	13.14
[Th-OH ₂] ⁴⁺	2.218	-0.520	-17.472	-17.992	13.16
[La-OH ₂] ³⁺	2.315	-0.395	-10.571	-10.966	13.32
[Gd-OH ₂] ³⁺	2.191	-0.267	-14.419	-14.686	15.39
[Eu-OH ₂] ³⁺	2.197	-0.269	-14.398	-14.667	15.65
[Lu-OH ₂] ³⁺	2.100	-0.976	-16.182	-17.158	15.93

Tableau 7 Transfert de charge total (Total CT), pourcentage relatif de la contribution (%CT), donation ligand-métal ($\text{CT}_{\text{A}\rightarrow\text{B}}$) et rétro-donation métal-ligand ($\text{CT}_{\text{B}\rightarrow\text{A}}$) calculés avec le pseudo potentiel grand cœur. Toutes les énergies sont en kcal/mol. Les valeurs sont arrangées en pourcentage croissant de transfert de charge.

d. Analyse de l'énergie d'interaction avec des électrons-f explicites

Un second jeu de calculs a donc été effectué en utilisant des pseudos potentiels petit cœur. Ceux-ci incluent les 28 et 60 électrons des couches internes des cations lanthanides et actinides respectivement. Avec la prise en compte explicite de plus d'électrons, en particulier les électrons-f, les cations sont mieux décrits. Par ailleurs, la base utilisée pour la molécule d'eau est étendue et par conséquent l'erreur due à la superposition des bases est très faible. Dans le cas des cations à couche fermée, la même approche a été employée que dans le cas des pseudos potentiels grands cœurs, notamment une découpe au niveau Hartree-Fock.

A l'inverse, en raison des électrons célibataires des cations couches ouvertes, il a fallu introduire un espace actif dans lequel les électrons pouvaient se répartir de manière fractionnée et générer une fonction d'onde multi-configurationnelle. Ainsi dans le cas des cations de couche f semi-pleine, Eu(II), Gd(III) et Cm(III), cet espace actif se composait de leur sept électrons célibataires distribués dans les sept orbitales-f, ce qui constitue l'espace actif minimal pour ce système.

Cette approche type CASSCF (*Complete Active Space Self Consistent Field*) a été proposée par Bagus et Bauschlicher¹⁷ et est un moyen technique de traiter une décomposition énergétique en permettant des occupations partielles (moins de deux électrons) des orbitales.

Par contre, les cations aux orbitales-f partiellement remplies, soit Eu(III) et Am(III) n'ont pu être traités avec le pseudo potentiel petit cœur. En effet, l'espace actif minimal ne correspond plus aux seules orbitales-f mais inclut les orbitales virtuelles du cation et du ligand. Or, un tel mélange orbitalaire ne peut être pris en compte lors de la décomposition, car les orbitales occupées et virtuelles doivent être décrites séparément.

Par conséquent, l'approche type CASSCF employée pour les cations à couche semi-pleine ne peut être utilisée dans le cas des cations nf^6 et la courbe de l'énergie de polarisation ne pourra donc pas être calculée avec un pseudo potentiel petit cœur.

e. Comparaison petit cœur/grand cœur

Les différentes contributions obtenues à l'issue des calculs de décomposition de l'énergie d'interaction se trouvent dans le **Tableau 8**. Les valeurs sont données pour les deux types de pseudo potentiels afin de permettre la comparaison « petit cœur/grand cœur ». Toutes les valeurs des contributions sont comparables, ce qui indique une bonne correspondance entre les pseudos potentiels. Toutefois, une légère sous estimation des contributions est observée dans le cas du pseudo potentiel grand cœur, et est évidemment due au traitement explicite de moins d'électrons.

Cas du système $[Th-OH_2]^{4+}$

Comme remarqué précédemment, le pseudo potentiel grand cœur développé par Dolg et al. pour le Thorium ne donne pas une énergie d'interaction comparable à celle obtenue avec le pseudo potentiel petit cœur. Dans le **Tableau 8**, la comparaison terme à terme des contributions indique que la différence principale provient de l'énergie d'induction E2, soit la somme de l'énergie de polarisation et le transfert de charge.

Une analyse de décomposition de l'énergie effectuée avec les deux pseudos potentiels, Dolg et CRENBL (donnée en **Annexe III**), montre que la différence principale provient de l'énergie de transfert de charge du ligand au métal $CT_{A \rightarrow B}$ qui est nettement inférieure quand elle est calculée avec le pseudo potentiel de Dolg.

Une simple comparaison des deux couples pseudo potentiel/base associée montre que la base associée au CRENBL est plus étendue que celle du Dolg. Ceci pourrait expliquer partiellement la si grande différence dans l'énergie de transfert de charge. En effet, de par le plus faible recouvrement entre la base du cation et celle du ligand dans le cadre d'un calcul effectué avec le pseudo potentiel de Dolg, le transfert électronique du second au premier est diminué, d'où la plus faible contribution calculée.

Dimère	E _{int} (kcal/mol)		E1 (kcal/mol)		E2 (kcal/mol)		POL _B (kcal/mol)		CT _{B->A} (kcal/mol)	
	sc	lc	sc	lc	sc	Lc	Sc	lc	sc	Lc
[La-OH ₂] ³⁺	-85.78	-82.31	-25.77	-24.48	-60.01	-57.83	-1.47	-1.21	-0.05	-0.30
[Eu-OH ₂] ³⁺	XX	-93.69	XX	-26.34	XX	-67.35	XX	-1.11	XX	-0.17
[Eu-OH ₂] ²⁺	-44.87	-43.73	-22.75	-21.18	-22.12	-22.55	-0.79	-0.60	-0.13	-0.20
[Gd-OH ₂] ³⁺	-97.91	-95.42	-30.10	-27.88	-67.82	-67.54	-1.55	-1.06	-0.17	-0.18
[Lu-OH ₂] ³⁺	-109.43	-107.72	-34.89	-32.50	-74.54	-75.22	-0.92	-0.92	-0.09	-0.13
[Ac-OH ₂] ³⁺	-76.95	-74.58	-27.35	-26.74	-49.60	-47.85	-1.40	-1.18	-0.18	-0.52
[Th-OH ₂] ⁴⁺	-146.18	-136.75	-27.40	-26.23	-118.78	-110.51	-2.40	-2.00	-0.15	-0.40
[Am-OH ₂] ³⁺	XX	-88.17	XX	-28.71	XX	-59.46	XX	-1.17	XX	-0.27
[Cm-OH ₂] ³⁺	-92.80	-90.19	-29.52	-29.70	-63.28	-60.49	-2.36	-1.14	-0.13	-0.27
[Lr-OH ₂] ³⁺	-105.41	-102.52	-26.72	-34.64	-78.69	-67.88	-1.68	-0.98	-0.21	-0.13

Tableau 8 Décomposition de l'énergie d'interaction des complexes mono-aqua de cations-f avec un pseudo potentiel petit cœur (sc) et grand cœur (lc). Les énergies sont en kcal/mol. XX = contribution non convergée

Cas du système $[Lr-OH_2]^{3+}$

Cependant, la différence entre les contributions est du même ordre de grandeur d'un système à l'autre, excepté dans le cas du Lawrencium(III). En effet, pour les différents cations traités, la différence sur les énergies du premier et second ordre (respectivement E1 et E2 dans le **Tableau 8**) est de 1 à 3 kcal/mol, soit environ la même différence que celle calculée sur l'énergie d'interaction.

En revanche, dans le cas du système $[Lr-OH_2]^{3+}$ les énergies du premier et second ordre, sont respectivement différentes de 7,92kcal/mol et 10,81kcal/mol. Bien que les différences sur E1 et E2 se compensent dans la valeur de E_{int} , elles sont trop importantes pour justifier l'emploi du pseudo potentiel grand cœur dans ce cas précis et contrairement aux autres cations.

Il semble en effet, que le pseudo potentiel grand cœur sous-estime les contributions du second ordre relatives au cation, soit la polarisation du cation par le ligand POL_B et la rétro donation ou le transfert de charge métal-ligand ($CT_{B \rightarrow A}$). Cette dernière composante est particulièrement sous-estimée car la tendance est inversée : contrairement aux autres systèmes, l'énergie de transfert de charge est surestimée par le pseudo potentiel grand cœur au lieu d'être sous-estimée.

Cette déduction est relativement surprenante car les électrons-f explicites du pseudo potentiel petit cœur auraient du favoriser le transfert de charge du métal au ligand. De même, l'énergie du premier ordre devrait être abaissée lors d'un calcul avec un pseudo potentiel petit cœur par rapport à un pseudo potentiel grand cœur, car toutes les interactions électrostatiques calculées de façon explicite entre les électrons de valence stabilisent le système comme dans le cas des autres cations.

f. Courbes d'énergie de polarisation en fonction de la distance $M-O_w$

La **Figure 2** montre les différentes courbes d'énergie de polarisation en fonction de la distance $M-O_w$ calculées avec le pseudo potentiel grand cœur de Dolg, pour les cations $M = \text{La(III)}, \text{Eu(III)}, \text{Eu(II)}, \text{Gd(III)}, \text{Lu(III)}, \text{Ac(III)}, \text{Th(IV)}, \text{Cm(III)}, \text{Lr(III)}$.

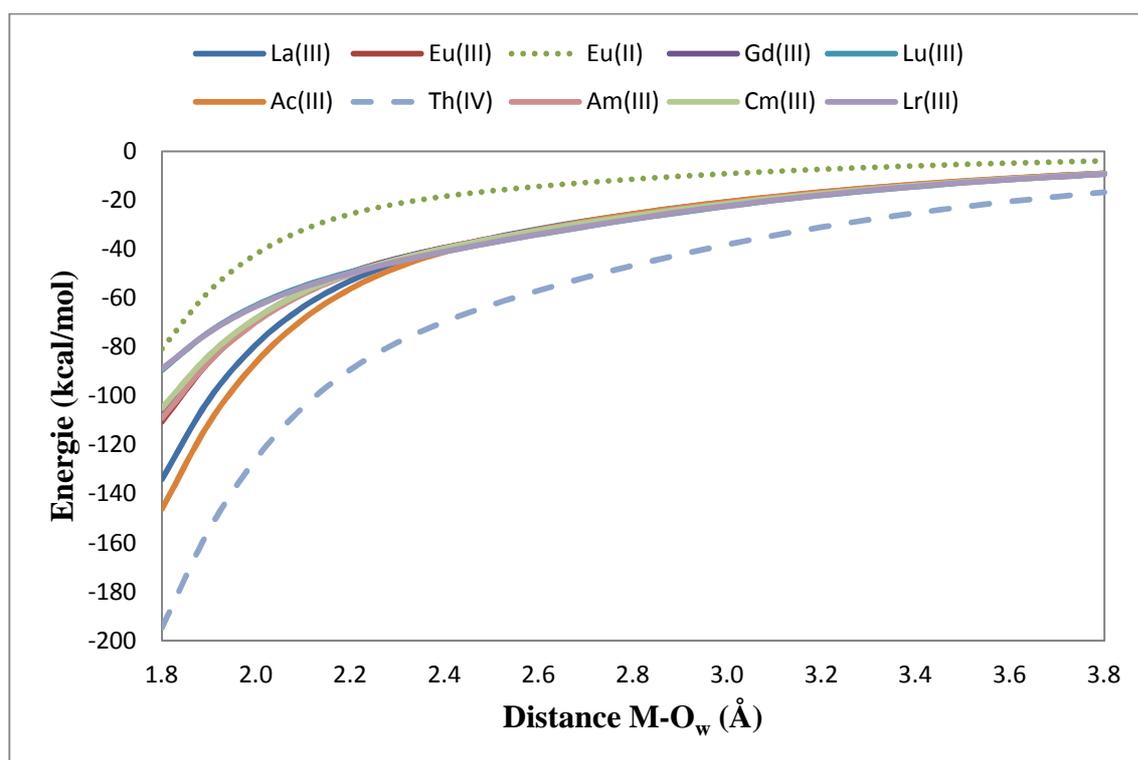


Figure 2 Courbes d'énergie de polarisation des dimères $[\text{M-OH}_2]^{m+}$ en fonction de la distance $M-O_w$

Elles seront utilisées pour la plupart comme courbes de référence pour la paramétrisation des termes explicites de polarisation dans les champs de forces AMOEBA et SIBFA.

Les courbes relatives aux cations à couche semi-pleine, Eu(II), Gd(III) et Cm(III) seront corrigées de l'énergie de polarisation due aux électrons célibataires pour une meilleure précision.

Enfin dans le cas du cation Th(IV), la courbe obtenue avec le potentiel CRENB� a été choisie comme la référence, bien que comme le montre la **Figure 3**, il n'y ait que peu de différence entre elles.

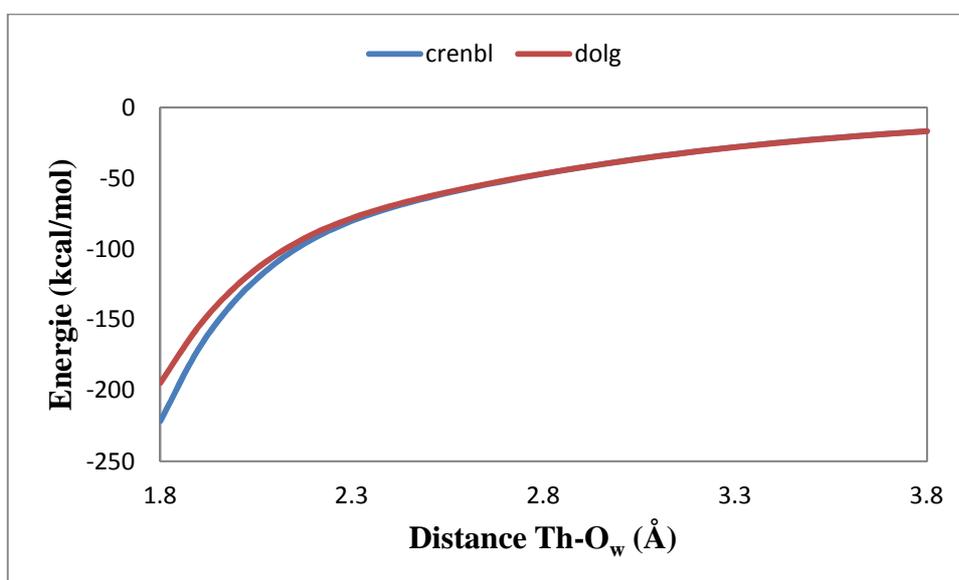


Figure 3 Courbes d'énergie de polarisation du système [Th-OH₂]⁴⁺ en fonction de la distance Th-O_w obtenues avec les pseudopotentiels de Dolg et CRENB�

3. Bilan	101
<i>Energie d'interaction</i>	<i>101</i>
<i>Analyse de décomposition de l'énergie</i>	<i>102</i>

3. Bilan

Cette étude quantique de l'énergie d'interaction est à la fois un travail indépendant, qui permet d'investiguer la chimie si particulière des éléments-f en fonction de leur structure électronique ; et consiste en même temps en la première étape vers le développement de champs de forces polarisables pour les lanthanides et les actinides. En effet, nous avons choisi des modèles qui sont entièrement paramétrés sur des données *ab initio*. Il s'agit d'une courbe de dissociation d'un dimère de cation-f en interaction avec une molécule d'eau – puisque nous nous intéressons dans un premier temps à l'étude de l'hydratation de ces cations – et de la composante de l'énergie de polarisation de ce même dimère en fonction de la distance inter-fragment.

Energie d'interaction

Nous avons dans un premier temps calculé l'énergie d'interaction du système modèle $[M-OH_2]^{m+}$, où M est un cation d'élément-f, et ce, à différents niveaux de calcul. Notre but était d'intégrer les effets physiques prédominants du système dans le calcul puis d'investiguer leur influence sur l'énergie d'interaction.

La détermination de la distance d'équilibre et de l'énergie d'interaction d'un système dimère $[M-OH_2]^{m+}$ à plusieurs niveaux de théorie a permis d'investiguer l'influence des différents effets physiques présents dans les systèmes d'éléments-f : corrélation, nature multi-configurationnelle, effets relativistes.

Analyse de décomposition de l'énergie

Dans un deuxième temps, nous avons effectué une analyse de décomposition de l'énergie d'interaction du système $[M-OH_2]^{m+}$. Cette approche permet de déterminer la contribution relative des différentes composantes et par conséquent de prédire la nature des interactions en jeu. Par ailleurs, puisque les calculs sont effectués avec des pseudos potentiels, nous avons fait une étude comparative entre les pseudos potentiels à grand cœur et petit cœur.

Grâce à l'approche petit cœur, nous avons pu quantifier la contribution des électrons célibataires des cations à couche semi-pleine – Eu(II), Gd(III) et Cm(III) – à l'énergie de polarisation. Cependant, ce type de calcul ne peut être exécuté sur tous les cations à couche ouverte, ce qui nécessite une approche grand cœur, qui "transforme" un cation lanthanide ou actinide à couche ouverte en couche fermée en confinant les électrons-f dans le cœur.

Le but de cette étude comparative était donc de justifier l'utilisation de pseudo potentiels grand cœur en comparant les énergies calculées avec ce pseudo potentiel à celle calculée en traitant plus d'électrons explicitement avec un pseudo potentiel petit cœur. Nous avons montré que ces valeurs étaient comparables, mis à part dans le cas du cation Th(IV). Il semblerait que la définition du pseudo potentiel grand cœur de Dolg ne prenne pas suffisamment en compte certains effets physiques, et ne peut donc reproduire un résultat comparable à celui obtenu avec un pseudo potentiel petit cœur.

Nous avons aussi discuté de la contribution relative de chacune des composantes de l'énergie d'interaction, et montré l'importance des termes du second ordre : l'énergie de polarisation et le transfert de charge. Cette information implique que la nature des interactions entre le cation et son ligand dans le système $[M-OH_2]^{m+}$ n'est pas majoritairement de nature ionique ou électrostatique.

Enfin, nous avons établi les courbes de références de l'énergie de polarisation en fonction de la distance inter-fragment, qui seront employées lors de la paramétrisation des champs de forces polarisables que nous développerons au cours de cette thèse.

Liste des Figures

Figure 1 Système dimère $[M-OH_2]^{m+}$	60
Figure 2 Courbes d'énergie de polarisation des dimères $[M-OH_2]^{m+}$ en fonction de la distance M-O _w	96
Figure 3 Courbes d'énergie de polarisation du système $[Th-OH_2]^{4+}$ en fonction de la distance Th-O _w obtenues avec les pseudos potentiels de Dolg et CRENBL.....	97

Liste des Tableaux

Tableau 1 Espace actif pour le calcul de l'énergie d'interaction des dimères $[M-OH_2]^{m+}$ avec une méthode multi-configurationnelle	69
Tableau 2 Energie absolue du système $[Eu-OH_2]^{3+}$ en fonction de la symétrie de la fonction d'onde	72
Tableau 3 Energie absolue du système $[Am-OH_2]^{3+}$ en fonction de la symétrie de la fonction d'onde	72
Tableau 4 Comparaison des distances optimisées d_{opt} (Å) et des énergies d'interaction E_{int} (kcal/mol) des dimères $[M-OH_2]^{m+}$ obtenues au niveau corrélé multi-référence (MRCI) et à un niveau non corrélé avec un Hamiltonien à 4-composantes relativiste (DHF) et non relativiste (Levy-Leblond).....	76
Tableau 5 Energie d'interaction (E_{int}) et énergie corrigée de l'erreur de superposition de base (Ebsse) calculées avec les pseudos potentiels grand cœur et petit cœur. Toutes les énergies sont en kcal/mol. ** = valeurs obtenues avec le pseudo potentiel CRENBL ; XX = contribution non convergée	84
Tableau 6 Décomposition de l'énergie d'interaction des complexes mono-aqua de cations-f et pourcentages relatifs des contributions. Les énergies sont en kcal/mol.	87
Tableau 7 Transfert de charge total (Total CT), pourcentage relatif de la contribution (%CT), donation ligand-métal ($CT_{A \rightarrow B}$) et rétro-donation métal-ligand ($CT_{B \rightarrow A}$) calculés avec le pseudo potentiel grand cœur. Toutes les énergies sont en kcal/mol. Les valeurs sont arrangées en pourcentage croissant de transfert de charge.....	90
Tableau 8 Décomposition de l'énergie d'interaction des complexes mono-aqua de cations-f avec un pseudo potentiel petit cœur (sc) et grand cœur (lc). Les énergies sont en kcal/mol. XX = contribution non convergée.....	93

Liste des Annexes

Annexe I Pseudo potentiels petits cœurs et bases associées	113
Annexe II Pseudo potentiels grands cœurs et bases associées.....	114
Annexe III Analyse de décomposition de l'énergie effectuée avec les deux pseudos potentiels grand cœurs, Dolg et CRENBL dans le cas du dimère $[\text{Th-OH}_2]^{4+}$	115

Bibliographie

1. Hellmann, H., A new approximation method in the problem of many electrons. *J Chem Phys* **1935**, 3 (1), 61-61.
2. Boys, S. F.; Bernardi, F., Calculation of Small Molecular Interactions by Differences of Separate Total Energies - Some Procedures with Reduced Errors. *Mol Phys* **1970**, 19 (4), 553-&.
3. Pyykkö, P., Relativistic effects in structural chemistry. *Chem Rev* **1988**, 88, 563-594
4. Benedict, W. S.; Plyler, E. K., Interaction of Stretching Vibrations and Inversion in Ammonia. *J Chem Phys* **1956**, 24 (4), 904-904.
5. Werner H. J., K. P. J. w. c. f. A. J., Amos R. D., Bernhardsson A., Berning A., Cooper D. L., Deegan M. J. O., Dobbyn A. J., Eckert, F., Hampel C., Lindh R., Lloyd A. W., Meyer W., Mura M. E., Nicklass A., Peterson K., Pitzer R., Pulay P., Rauhut G.; Schutz M., Stoll H., Stone A. J., Taylor P. R., Thorsteinsson T. , **Molpro, version 2002.7; University of Stuttgart and Birmingham: Germany and Great Britain, 2003.**
6. Dunning, T. H., Gaussian-Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations .1. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *J Chem Phys* **1989**, 90 (2), 1007-1023.
7. (a) Gomes, A. P.; Dyll, K. G.; Visscher, L., Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the lanthanides La-Lu. *Theor Chem Acc* **2010**, 127 (4), 369-381; (b) Dyll, K. G., Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the actinides Ac-Lr. *Theor Chem Acc* **2007**, 117 (4), 491-500.
8. DIRAC, a. r. a. i. e. s. p., Release DIRAC10 (2010), written by T. Saue, L. Visscher and H. J. Aa. Jensen, with new contributions from R. Bast, K. G. Dyll, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, T. Fleig, A. S. P. Gomes, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, H. S. Nataraj, P. Norman, J. Olsen, M. Pernpointner, K. Ruud, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. Thorvaldsen, J. Thyssen, S. Villaume, and S. Yamamoto.

9. Rizkalla, E. N.; Choppin, G. R., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier Science: New York, 1994; Vol. 18.
10. Pearson, R. G., Hard and Soft Acids and Bases. *J Am Chem Soc* **1963**, *85* (22), 3533-&.
11. Silva, R. J.; Nitsche, H., Actinide environmental chemistry. *Radiochim Acta* **1995**, *70-1*, 377-396.
12. Bagus, P. S.; Hermann, K.; Bauschlicher, C. W., A New Analysis of Charge-Transfer and Polarization for Ligand-Metal Bonding - Model Studies of Al₄Co and Al₄Nh₃. *J Chem Phys* **1984**, *80* (9), 4378-4386.
13. Kitaura, K.; Morokuma, K., New Energy Decomposition Scheme for Molecular-Interactions within Hartree-Fock Approximation. *Int J Quantum Chem* **1976**, *10* (2), 325-340.
14. Bogumil Jeziorski, R. M. k., Krzysztof Szalewicz, *Chem. Rev* **1994**, *94* (1), 887-1930.
15. M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox *Gaussian 09, Revision A.1.*, 2009.
16. Ermler, W. C.; Ross, R. B.; Christiansen, P. A., Abinitio Relativistic Effective Potentials with Spin-Orbit Operators .6. Fr through Pu. *Int J Quantum Chem* **1991**, *40* (6), 829-846.

17. Bauschlicher, C. W.; Bagus, P. S.; Nelin, C. J.; Roos, B. O., The Nature of the Bonding in Feco,Nico, and Cuco. *J Chem Phys* **1986**, 85 (1), 354-364.

Annexe I Pseudo potentiels petits cœurs et bases associées

Cation	Z	Pseudo potentiel « small core »	Base	n(évalence)	Ref
Lanthane(III)	57	ECP28MWB	ECP28MWB_ANO	26	1
Europium(III)	63	ECP28MWB	ECP28MWB_ANO	32	1, 2
Europium(II)	63	ECP28MWB	ECP28MWB_ANO	33	1, 2
Gadolinium(III)	64	ECP28MWB	ECP28MWB_ANO	33	1, 2
Lutétiun(III)	71	ECP28MWB	ECP28MWB_ANO	40	1
Actinium(III)	89	ECP60MWB	ECP28MWB_ANO	26	3, 4
Thorium(IV)	90	ECP60MWB	ECP28MWB_ANO	26	3, 4
Américium(III)	95	ECP60MWB	ECP28MWB_ANO	32	3, 4
Curium(III)	96	ECP60MWB	ECP28MWB_ANO	33	3, 4
Lawrencium(III)	103	ECP60MWB	ECP28MWB_ANO	40	4

[1] X. Cao, M. Dolg, J. Chem. Phys. 115, 7348 (2001); X. Cao, M. Dolg, J. Molec. Struct. (Theochem) 581, 139 (2002).

[2] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys. 90, 1730 (1989).

[3] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys. 100, 7535 (1994).

[4] X. Cao, M. Dolg, H. Stoll, J. Chem. Phys. 118, 487 (2003); X. Cao, M. Dolg, J. Molec. Struct. (Theochem) 673, 203 (2004).

Annexe II Pseudo potentiels grands cœurs et bases associées

Cation	Z	Pseudo potentiel « large core »	Base	n(équivalence)	Ref
Lanthane(III)	57	ECP46MWB	ECP46MWB	8	5, 6
Europium(III)	63	ECP52MWB	ECP52MWB	8	5, 6
Europium(II)	63	ECP53MWB	ECP53MWB	8	5, 6
Gadolinium(III)	64	ECP53MWB	ECP53MWB	8	5, 6
Lutétiun(III)	71	ECP60MWB	ECP60MWB	8	5
Actinium(III)	89	ECP78MWB	ECP78MWB-AVTZ	8	7
Thorium(IV)	90	ECP78MWB	ECP78MWB-AVTZ	8	8
Américium(III)	95	ECP84MWB	ECP78MWB-AVTZ	8	7
Curium(III)	96	ECP85MWB	ECP78MWB-AVTZ	8	8
Lawrencium(III)	103	ECP92MWB	ECP78MWB-AVTZ	8	7

[5] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, Theor. Chim. Acta 75, 173 (1989).

[6] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Theor. Chim. Acta 85, 441 (1993).

[7] A. Moritz, X. Cao, M. Dolg, Theor. Chem. Acc. 117, 473 (2007).

[8] A. Moritz, X. Cao, M. Dolg, Theor. Chem. Acc. 118, 845 (2007)

Annexe III Analyse de décomposition de l'énergie effectuée avec les deux pseudos potentiels grand cœurs, Dolg et CRENBL dans le cas du dimère [Th-OH₂]⁴⁺

d(Th-O _w)/Å	E1 (kcal/mol)			POL (kcal/mol)			CT (kcal/mol)			E _{int} (kcal/mol)		
	crenbl	Dolg	Δ	crenbl	Dolg	Δ	crenbl	Dolg	Δ	crenbl	Dolg	Δ
1.8	204.44	180.59	23.85	-221.44	-194.71	-26.73	-38.53	-21.37	-17.16	-80.62	-54.17	-26.45
1.9	111.39	97.12	14.28	-170.38	-154.69	-15.69	-34.62	-20.76	-13.86	-112.11	-92.10	-20.02
2.0	48.99	40.39	8.60	-134.87	-125.56	-9.31	-31.62	-20.43	-11.19	-131.17	-115.83	-15.34
2.1	7.58	2.36	5.22	-109.95	-104.43	-5.52	-28.78	-19.69	-9.09	-141.33	-129.44	-11.89
2.2	-19.42	-22.62	3.20	-92.43	-89.18	-3.24	-25.74	-18.30	-7.44	-145.26	-135.93	-9.33
2.3	-36.54	-38.52	1.98	-79.98	-78.06	-1.92	-22.53	-16.43	-6.10	-144.91	-137.49	-7.41
2.4	-46.91	-48.15	1.24	-70.76	-69.59	-1.17	-19.48	-14.49	-4.99	-141.67	-135.71	-5.95
2.5	-52.72	-53.51	0.79	-63.43	-62.71	-0.72	-16.90	-12.81	-4.10	-136.56	-131.74	-4.83
2.6	-55.47	-55.98	0.51	-57.21	-56.77	-0.44	-14.91	-11.50	-3.40	-130.33	-126.38	-3.95
2.7	-56.20	-56.53	0.34	-51.70	-51.44	-0.25	-13.44	-10.57	-2.87	-123.49	-120.21	-3.28
2.8	-55.63	-55.85	0.23	-46.70	-46.58	-0.12	-12.37	-9.90	-2.47	-116.40	-113.64	-2.76
2.9	-54.25	-54.40	0.15	-42.14	-42.12	-0.02	-11.57	-9.41	-2.16	-109.32	-106.95	-2.36
3.0	-52.39	-52.49	0.10	-37.98	-38.03	0.06	-10.94	-9.00	-1.94	-102.39	-100.33	-2.05

Partie B.

Développement de

champs de forces

polarisables

“If anything can go wrong, it will”, Murphy

“Think positive”, Maman

“M'enfin!!!”, Gaston Lagaffe

Table des Matières

B. DEVELOPPEMENT DE CHAMPS DE FORCES POLARISABLES.....	119
1. Courbe d'énergie d'interaction ab initio	123
a. Vers une courbe de référence pour l'énergie d'interaction.....	126
b. Cas du système $[\text{Am-OH}_2]^{3+}$	127
c. Diabatisation	133
2. Paramétrisation du champ de forces et validation des paramètres	137
a. Obtention des paramètres.....	137
b. Validation des paramètres : les complexes micro-hydratés.....	139
c. Validation des paramètres : les conditions périodiques	141
d. Discussion.....	145
e. Transférabilité des paramètres et généralisation du potentiel aux cations à couche ouverte	147

3. Calcul de l'énergie libre d'hydratation de Gibbs.....	151
a. Protocole.....	151
b. Minimisation de l'erreur et calcul de ΔG_{hyd}	153
c. Energie libre d'hydratation.....	154
d. La question du transfert de charge	156
4. Vers un champ de forces polarisable incluant le transfert de charge	159
a. Nouvelle définition de la référence ab initio	159
b. Décomposition de l'énergie et paramétrisation.....	161
c. Transférabilité des paramètres.....	167
d. La contribution de dispersion	170
5. Bilan.....	175
Liste des Figures	179
Liste des Tableaux.....	181
Liste des Annexes	183
Bibliographie.....	185

B. DEVELOPPEMENT DE CHAMPS DE FORCES POLARISABLES

La mécanique classique est un outil important de la chimie théorique. Contrairement à la mécanique quantique, limitée aux petits systèmes, la mécanique moléculaire permet la modélisation d'objets de plus en plus complexes.

Plus particulièrement, les champs de forces ont été initialement développés pour l'étude de systèmes biochimiques, tels que les protéines ou les enzymes. De plus, la modélisation de tels systèmes biologiques nécessitait de prendre en compte de manière explicite leur environnement immédiat. Ainsi, plusieurs modèles dédiés à l'eau ont été développés en même temps que les champs de forces « généraux ».

Par ailleurs, les systèmes biologiques incluent aussi des cations métalliques qui sont à l'origine de leur activité ou qui ont des effets structuraux. Leur modélisation, au sein de systèmes organométalliques, s'est avérée délicate au niveau « classique » de par leur physique plus complexe que celle de ligands organiques ou d'acides aminés.

De manière générale, leurs charges positives et leur polarisabilité vont augmenter le poids des interactions non-liées (électrostatique et van der Waals), avec des répercussions à plus ou moins longue distance. Ensuite, leurs nombres de coordination élevés et parfois variables ainsi que les possibles effets de champs de ligands accentuent la complexité de leur interactions avec un ligand organique ou un solvant. Enfin, les interactions dans lesquelles ils sont impliqués (donation/rétro-donation ou échange de ligands) varient avec le type de complexes.

Les différentes approches de champs de forces ont alors évolué et se sont diversifiées afin de pouvoir modéliser les cations métalliques en prenant en compte les caractéristiques citées ci-dessus. Plus particulièrement, le traitement des interactions électrostatiques et dispersives a été amélioré.

Initialement les modèles étaient basés sur des charges ponctuelles (AMBER¹, CHARMM²) ; afin d'inclure les effets à n-corps et les interactions à moyenne et longue portée, les charges ont été remplacées par des distributions multipolaires. Aussi, ces multipôles pouvaient être intégrés dans le calcul des énergies de polarisation et rendaient compte de l'anisotropie et de la non-additivité. Enfin, plus récemment, un potentiel polarisable basé sur la densité a été développé³ et permet de coupler une densité électronique quantique à des calculs électrostatiques classiques.

Champs de forces pour les éléments-f

La modélisation de lanthanides et d'actinides a pour but de comprendre et d'expliquer leur comportement au sein de systèmes complexes tels que des agents de contraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique, ou lors de procédés de séparation sélective vis-à-vis d'agents extractant pour le traitement du combustible nucléaire usé. Etant donné la taille des complexes et la nécessité de prendre en compte explicitement le milieu aqueux environnant, seules des méthodes de mécanique moléculaire classique pouvaient être envisagées pour les étudier.

Parmi les différents modèles développés nous avons choisi d'étendre les champs de forces SIBFA⁴ et AMOEBA⁵ aux éléments-f pour deux raisons. D'une part, ces modèles ont déjà été appliqués à d'autres cations et ont réussi à reproduire soit des comportements quantiques particuliers (effets de champ de ligand, modification de la valence...) soit des grandeurs thermodynamiques expérimentales (énergie libre d'hydratation). D'autre part, la définition des termes physiques du potentiel (électrostatique, dispersion et plus particulièrement un terme de polarisation explicite) et l'approche « bottom up » sur laquelle ils sont basés, en font des modèles suffisamment robustes pour la modélisation de cations d'éléments-f.

Nous avons donc pour but d'étendre ces champs de forces polarisables aux lanthanides et aux actinides afin de modéliser, à terme, un système réel et surtout d'intérêt pour les thématiques de recherche du Commissariat à l'Energie Atomique.

Etat de l'art

Lanthanides

Les premières simulations de cations lanthanides hydratés, avec un modèle d'eau polarisable⁶ ont été réalisées dès 1995 et reproduisaient déjà le changement de nombre de coordination à travers la série. Cependant, des champs de forces polarisables paramétrés pour les cations lanthanides et actinides n'ont été développés que bien plus tard. Entre temps, plusieurs études basées sur des simulations de dynamiques classiques (non polarisables) ont été menées non pas sur les cations hydratés mais sur des systèmes réels tels que des agents extractant pour la séparation de l'Europium(III) d'autres cations actinides trivalents⁷ ou des agents de contraste au Gadolinium(III) pour l'imagerie médicale⁸.

En revanche, les premières simulations de dynamiques classiques polarisables n'ont été possibles qu'en 2005 et sont issues des travaux de Clavaguéra *et al.* sur l'hydratation des cations couche ouverte Eu^{3+} ou couche fermée La^{3+} grâce au champ de forces AMOEBA⁹. Aussi bien les résultats structuraux « statiques », que les données « dynamiques » de temps de résidence ont pu être calculées grâce à cette approche. Ensuite, ils l'ont étendu à Gd^{3+} de manière à pouvoir modéliser un agent de contraste¹⁰ pour l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). De la même manière, des résultats structuraux et temporels concordant avec l'expérience ont été obtenus. Ainsi cette étude a établi la robustesse du potentiel AMOEBA pour le traitement des éléments-f.

Aussi, d'autres groupes, notamment Duvail *et al.* ont développé leur propre modèle polarisable pour les cations lanthanide trivalents¹¹. La détermination des différents nombres de coordination a bien montré l'évolution proposée par Merbach et Helm au cours de la série, soit le changement de coordinance de neuf à huit molécules vers le milieu de la série. Aussi, des effets de température ont été inclus dans leurs simulations.

Actinides

Il a fallu attendre les années 2000 pour les premiers modèles polarisables avec ou sans transfert de charge pour les actinides.

En effet, en 2003, un premier potentiel polarisable et incluant le transfert de charge a été développé pour l'ion uranyle. Bien que le potentiel ne permettait que des simulations de complexes micro-hydratés de l'uranyle avec des molécules d'eau rigides, des données structurales comparables à l'expérience ont été calculées¹². Peu après, suite au développement du champ de forces *ab initio* NEMO, (*Non-Empirical Molecular Orbital*), l'uranyle est modélisé avec un potentiel incluant le transfert de charge¹³. Cette fois, l'implémentation des conditions périodiques permet de représenter un solvant continu pour une étude de l'hydratation du cation UO_2^{2+} . Les résultats obtenus en termes de nombre de coordination ou de distances de liaisons sont concordants avec l'expérience.

Ces travaux sur l'uranyle sont suivis d'une étude complète sur le Curium(III)¹⁴, un cation couche ouverte à haut spin. Les simulations ont été faites d'une part à température ambiante et d'autre part à 200K afin de montrer l'évolution du nombre de coordination avec la température. Une fois de plus, les résultats sont en accord avec l'expérience.

Plus récemment, un modèle couplé EXAFS/Monte Carlo a été développé afin d'étudier le Californium(III) et de déterminer ses propriétés structurales¹⁵. Cf(III) est le cation actinide le plus lourds connu jusqu'à présent. Aussi, un potentiel polarisable pour le Thorium(IV) est développé la même année basé sur une paramétrisation *ab initio*¹⁶.

Cependant, les résultats obtenus (nombre de coordination et distance métal-ligand, avec une barre d'erreur non négligeable, montrent que le potentiel n'est pas totalement transférable de leur système de référence à un cation complètement hydraté. Et enfin, parallèlement à leur modèle pour les lanthanides trivalents, Duvail *et al.* ont aussi développé un potentiel polarisable mais sans transfert de charge pour les actinoides An(III)¹⁷.

1. Courbe d'énergie d'interaction ab initio	123
a. Vers une courbe de référence pour l'énergie d'interaction.....	126
b. Cas du système $[\text{Am-OH}_2]^{3+}$	127
<i>Définition de l'espace actif.....</i>	<i>127</i>
<i>Courbes de dissociation MCSCF</i>	<i>129</i>
<i>Transfert de charge et croisement d'état</i>	<i>130</i>
<i>Courbes de dissociation MRCI.....</i>	<i>131</i>
<i>Discussion</i>	<i>132</i>
c. Diabatisation	133

1. Courbe d'énergie d'interaction *ab initio*

Le champ de forces AMOEBA est construit sur une approche « bottom up » c.à.d. qu'il est paramétré sur un système modèle, de petite taille et que ces paramètres sont par la suite transférables à des systèmes complexes. Par ailleurs, les données de référence sont des valeurs issues de calculs *ab initio*. Pour l'extension du potentiel à un cation métallique, il est donc nécessaire de calculer au préalable une courbe de référence quantique.

Il s'agit de la courbe d'énergie d'interaction du cation et d'une molécule d'eau en fonction de la distance qui les sépare.

Or, si cette courbe est relativement facile à calculer dans le cas des cations « usuels » tels que les alcalins ou les alcalino-terreux à couche fermée, des problèmes méthodologiques ou théoriques peuvent survenir pour les métaux plus lourds. En effet, alors que la structure électronique des éléments se complexifie, différents effets physiques apparaissent (corrélation électronique, mélange orbitalaire, levée de dégénérescence...). Par conséquent le choix de la méthode dans l'approche théorique est important car celle-ci doit rendre compte de ces comportements.

Dans le cas des éléments-f, où d'autres caractères s'ajoutent, (effets relativistes, nature multi configurationnelle), le calcul d'une courbe de dissociation s'avère non trivial. Par exemple, un phénomène de transfert de charge peut apparaître au cours de la dissociation. Dans ce cas, seule une procédure de diabatisation permet d'obtenir une courbe de l'énergie d'interaction d'un système dans un état électronique unique.

Ainsi, une étude, commencée au CEA par Christophe Gourlaouen *et al.* en 2008, a consisté à mettre en place une méthodologie applicable aux éléments-f afin d'obtenir une courbe de référence diabatique utilisable pour la paramétrisation du champ de forces AMOEBA.

a. Vers une courbe de référence pour l'énergie d'interaction

La partie A de cette thèse consistait en une étude sur les énergies d'interaction des complexes mono-aqua des différents cations lanthanides et actinides $[M-OH_2]^{m+}$ (**Figure 1**). Ainsi des géométries optimisées dans la symétrie C_{2v} ont déjà été obtenues dans des conditions de calcul qui ont été décrites et argumentées.

En effet, nous avons expliqué qu'en raison du caractère multi référence de certains des systèmes et la nécessité de prendre en compte la corrélation électronique, la méthode MRCI est la plus adaptée pour l'étude des systèmes d'éléments-f.



Figure 1 Système dimère $[M-OH_2]^{m+}$

Ainsi ces structures optimisées vont être le point de départ du calcul des courbes de dissociation et d'énergie d'interaction des dimères $[M-OH_2]^{m+}$.

La première est obtenue en faisant varier la distance $M-O_w$ et en calculant l'énergie absolue en chaque point. La seconde nécessite d'abord d'exprimer l'énergie d'interaction en fonction de l'énergie absolue du système et de celle des fragments séparés, comme le rappelle l'équation suivante :

$$E_{int} = E([M - OH_2]^{m+})_{d=x} - [E(M^{m+})_{d=50} + E(H_2O)_{d=50}]$$

Pour dériver les paramètres des champs de forces, la courbe d'énergie d'interaction doit correspondre à un unique état électronique - celui de l'état fondamental du système à l'équilibre. Or l'état électronique fondamental change lors de phénomènes de transfert de charge et de croisement d'états.

Dans cette éventualité, la méthode de diabatisation proposée par Christophe Gourlaouen *et al.* (*submitted*) dans le cas du système test $[Th-OH_2]^{4+}$ sera appliquée afin d'obtenir la courbe de référence nécessaire à la paramétrisation du champ de forces AMOEBA.

Dans cette partie, la méthode sera expliquée en considérant le cas du système à couche ouverte $[Am-OH_2]^{3+}$; elle a cependant été appliquée au calcul des courbes d'énergie potentielle de différents cations en interaction avec une molécule d'eau. Ces courbes seront données en **Annexe I**.

b. Cas du système $[Am-OH_2]^{3+}$

Définition de l'espace actif

Pour le calcul de la courbe d'énergie d'interaction du dimère $[Am-OH_2]^{3+}$, un espace actif doit être défini. Le cation Am(III) est un cation couche ouverte comprenant six électrons-f célibataires qui peuvent donc se distribuer dans les quatorze spin-orbitales. De fait, toutes les orbitales 5f doivent être incluses dans l'espace actif.

Notons que suite aux conclusions de l'étude faite en partie A, les différents calculs effectués sur ce système se feront avec une fonction d'onde de symétrie A1. Les électrons-f seront donc répartis dans les orbitales de symétrie A1, B1 et B2.

Les phénomènes de transfert de charge pouvant survenir au cours de la dissociation se font en général de l'orbitale occupée de plus haute énergie du donneur vers l'orbitale vacante de plus basse énergie de l'accepteur, à la condition que la symétrie de la fonction d'onde soit conservée. Dans ce système, il s'agit respectivement de la paire libre de l'oxygène de l'eau de symétrie B1 et par conséquent de l'orbitale 6d de même symétrie de l'Américium. Ces deux orbitales vont donc aussi faire partie de l'espace actif.

L'espace actif défini (entouré en bleu sur la **Figure 2**) est ainsi constitué de huit électrons distribués dans neuf orbitales.

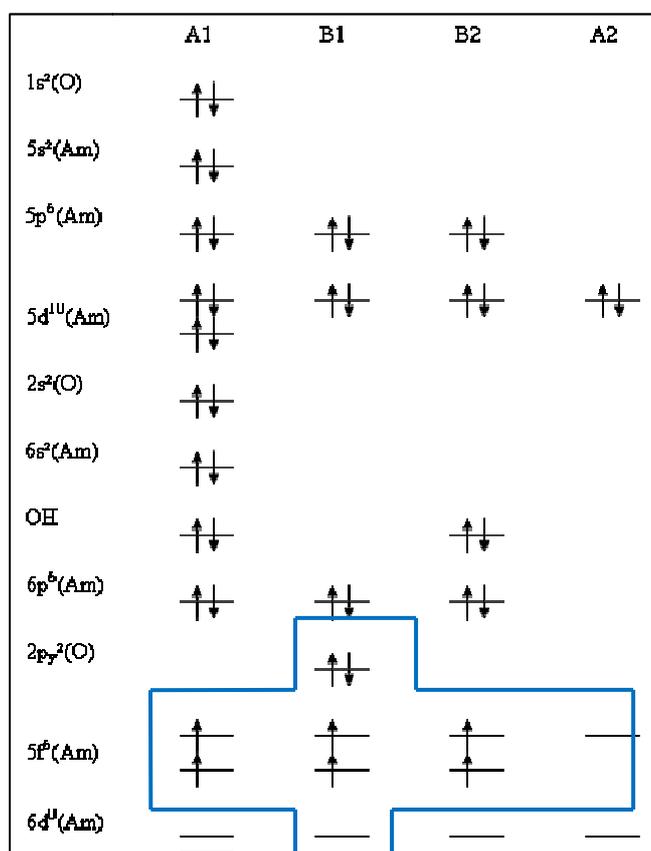


Figure 2 Espace actif du système $[\text{Am-OH}_2]^{3+}$ en symétrie C_{2v} choisi pour les calculs multi configurationnels

Courbes de dissociation MCSCF

Dans un premier temps, l'énergie de dissociation du système est calculée au niveau MCSCF en fonction de la distance $d(\text{Am}-\text{O}_w)$; $1.8\text{\AA} < d < 50\text{\AA}$. Pour une précision plus grande à courte et moyenne distance, des pas de 0.1\AA ont été définis à courte distance mais des intervalles plus grands ont ensuite été employés à longue distance.

A chaque pas, l'énergie de l'état fondamental et de plusieurs états excités est calculée et moyennée selon l'approche *State Average Multi Configuration Self Consistent Field*, SA-MCSCF. Les courbes obtenues sont données en **Figure 3**.

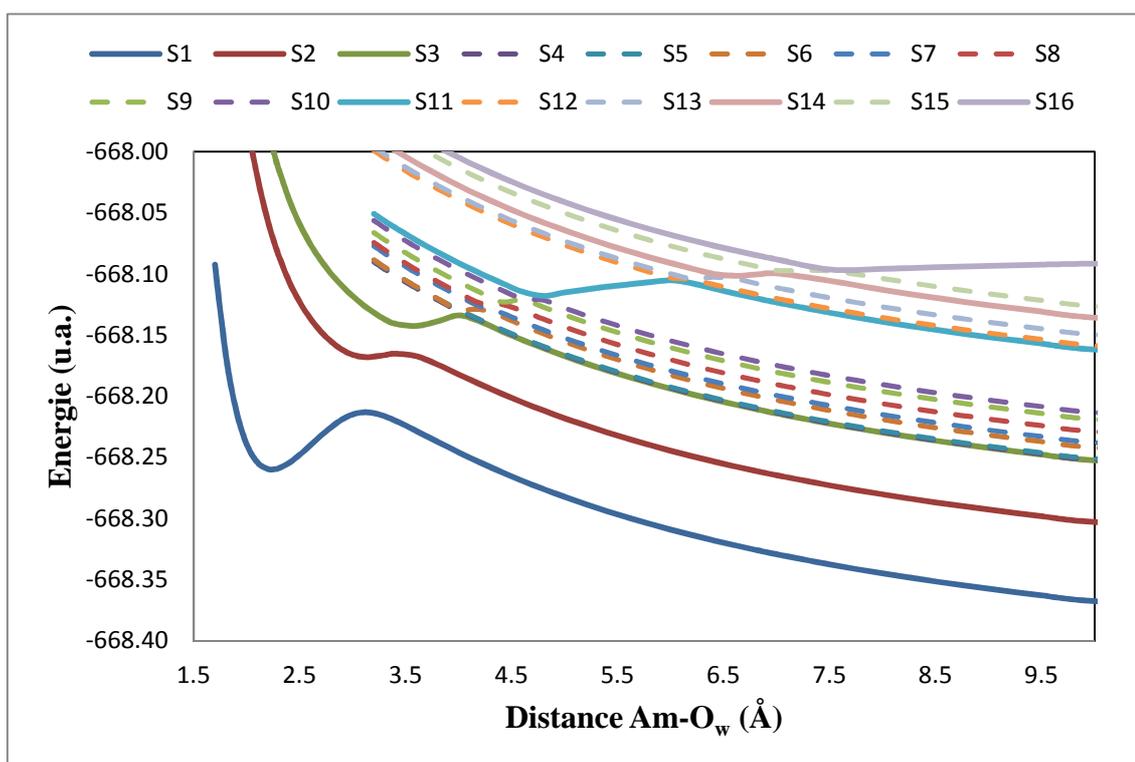


Figure 3 Courbes de dissociation MCSCF de $[\text{Am}-\text{OH}_2]^{3+}$ en fonction de la distance $\text{Am}-\text{O}_w$

Transfert de charge et croisement d'état

Le phénomène de transfert de charge intervient souvent en raison de la différence entre l'affinité électronique des cations et le potentiel d'ionisation de l'eau qui est en faveur du système $(M^{m-1} + H_2O^+)^{18}$.

En effet, sur la courbe de dissociation de l'état fondamental S_1 du système $[Am-OH_2]^{3+}$ le transfert de charge correspond à l'ionisation de la molécule d'eau.

Sur la **Figure 3**, plusieurs croisements d'états à transfert de charge sont observés lors de la dissociation du complexe $[Am-OH_2]^{3+}$: entre 3.0 et 4.0Å pour les trois premiers états S_1, S_2, S_3 , entre 4.0 et 5.0Å pour les états S_5 à S_{10} , puis à 6.5Å pour l'état S_{11} et enfin autour de 7.5Å pour les états S_{14} et S_{16} .

Chacune de ces courbes correspond alors à un état électronique, et plus particulièrement la courbe S_{16} correspond au même état que la courbe S_1 c'est-à-dire à la surface d'énergie potentielle qui nous intéresse.

Il existe deux types de croisements d'états adiabatiques :

- Les croisements simples qui surviennent en un point unique de la courbe. Les états initiaux et finaux sont bien définis en terme de nature des orbitales et il n'y a aucune interaction entre les états, le transfert de charge étant interdit par les règles de symétrie.

- Les croisements évités au cours desquels la nature des orbitales change progressivement dans la région du croisement d'état, c.à.d. le poids des différents coefficients d'état varie.

Lors de la dissociation de $[Am-OH_2]^{3+}$, les croisements d'états sont des croisements évités. Donc, les courbes de dissociations – plus particulièrement celle de l'état fondamental – doivent être recalculées afin d'obtenir une courbe décrivant uniquement l'état électronique ciblé. La procédure permettant de générer une telle courbe est décrite dans la section suivante.

Courbes de dissociation MRCI

Afin d'introduire la corrélation électronique dynamique à courte distance, les différentes courbes de dissociation de $[\text{Am-OH}_2]^{3+}$ ont ensuite été calculées au niveau MRCI. Suite aux observations sur les croisements d'états sur les courbes MCSCF, seuls les 11 premiers états ont été pris en compte.

En effet, au-delà (pour $d > 6 \text{ \AA}$), les croisements entre états sont des croisements simples. La nature des orbitales ne change pas et par conséquent les valeurs de l'énergie d'interaction pourra être calculée en chaque point, et ce dans l'état électronique fondamental.

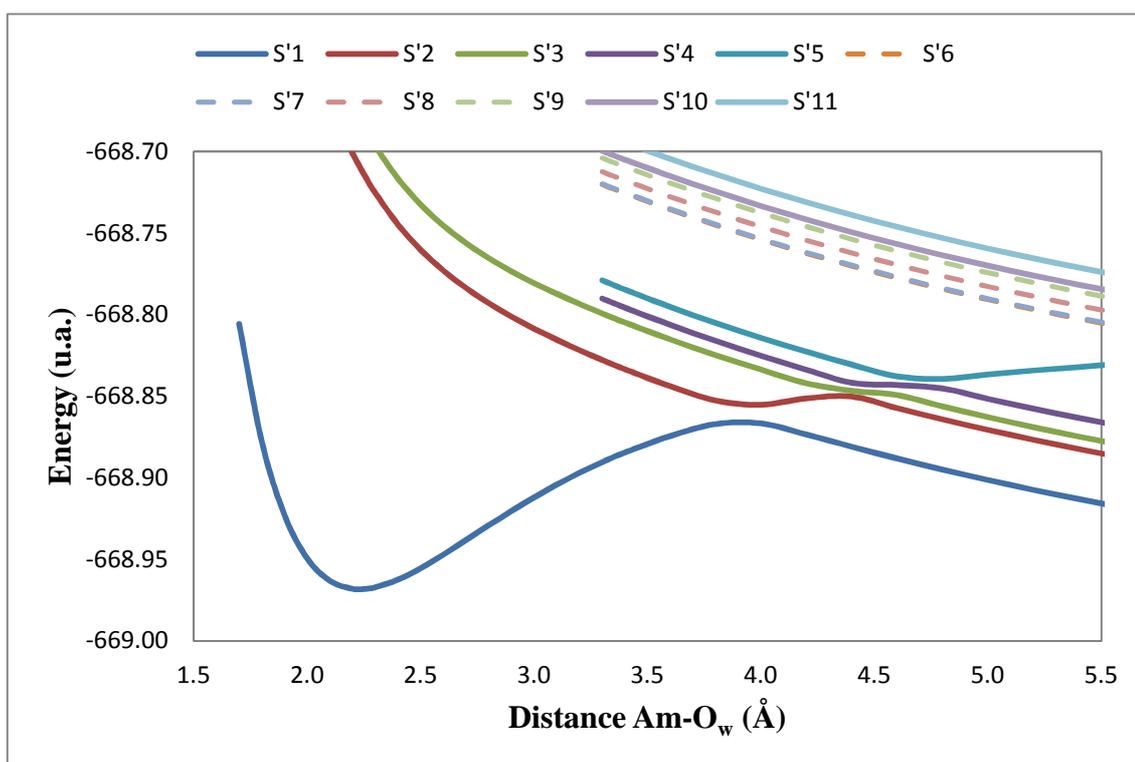


Figure 4 Courbes de dissociation MRCI de $[\text{Am-OH}_2]^{3+}$ en fonction de la distance Am-O_w

Discussion

La comparaison des courbes de la **Figure 3** à celles de la **Figure 4**, montre que la corrélation dynamique introduite par l'interaction de configuration abaisse l'énergie au fond du puits de potentiel, de -668.26 u.a. en MCSCF à -668.97 u.a. en MRCI.

En effet, la prise en compte des excitations simples et doubles à partir des différentes configurations permet d'apporter une correction de corrélation électronique dynamique qui stabilise le système en rendant sa description plus physique.

Il faut encore noter que l'approche MRCI n'est qu'une correction énergétique à l'approche MCSCF, seul le poids des coefficients des fonctions d'ondes étant optimisés et non pas les orbitales.

Les croisements d'états observés en MCSCF se retrouvent aussi en MRCI mais sont décalés vers les moyennes distances. L'optimisation des coefficients des orbitales en MRCI fera varier la nature des états ; ainsi, en un point donné de la courbe, la nature des états MCSCF peut être différente de celle des états MRCI. Ceci explique que le profil des courbes de dissociation MCSCF et MRCI ne soit pas identique en fonction de la distance d'interaction.

Or la courbe d'énergie d'interaction de référence nécessaire à la paramétrisation du champ de forces AMOEBA doit correspondre à une surface d'énergie potentielle d'un état électronique constant, donc sans croisements évités.

Une telle courbe ne peut être obtenue que par une procédure appelée diabatisation.

c. Diabatisation

En effet, une courbe d'énergie d'interaction diabatique peut être calculée à partir des courbes adiabatiques à croisement d'états évités, grâce à diverses procédures, et plus particulièrement celle proposée par Simah, Hartke et Werner dans MOLPRO¹⁹.

Dans cette procédure, la fonction d'onde quasi-diabatique est définie de manière à ce que la nature des états à chaque point de la courbe soit le plus proche possible de la nature des états à une géométrie de référence. Nous avons choisi la géométrie d'équilibre comme point de référence c.à.d. à $d(\text{Am-O}_w) = 2.270\text{\AA}$.

Soit, la fonction d'onde diabatique Ψ^d . Elle peut être obtenue à partir des fonctions d'ondes adiabatiques Ψ^{ad} par une transformation unitaire telle que

$$\Psi_n^d = \sum_n \Psi^{ad} \mathcal{M}_{nm}$$

\mathcal{M} étant une matrice de rotation de Jacobi, définie de manière à minimiser les éléments de matrice de la coordonnée de réaction q ç.à.d. la distance $d(\text{Am-O}_w)$ et d'un angle de mélange θ

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

En supposant que les vecteurs propres diabatiques CI soient peu dépendantes de la géométrie, les valeurs propres associées le seraient aussi. Ainsi des transformations unitaires de ces orbitales n'influeraient pas sur leurs énergies. Elles ont été définies de manière à maximiser le recouvrement entre les orbitales à une coordonnée q et celles de la géométrie à l'équilibre, q_0 soit

$$|\langle \phi_i(q) | \phi_i(q_0) \rangle|^2 + |\langle \phi_j(q_0) | \phi_j(q) \rangle|^2$$

Les coefficients des différentes orbitales qui constituent l'état fondamental sont modifiés à chaque géométrie q afin de maximiser le recouvrement entre états ce qui donne lieu à de nouveaux états diabatiques. Cette contrainte sur la nature des orbitales permet effectivement de diabatiser la courbe de dissociation de $[\text{Am-OH}_2]^{3+}$ afin d'obtenir une courbe d'énergie d'interaction diabatique de référence.

Ainsi, la courbe diabatique multi configurationnelle de l'énergie d'interaction du dimère $[\text{Am-OH}_2]^{3+}$ en fonction de la distance inter-fragment a été calculée afin d'obtenir une courbe de référence *ab initio* pour la paramétrisation du champ de forces AMOEBA.

Cette courbe est représentée en **Figure 5**.

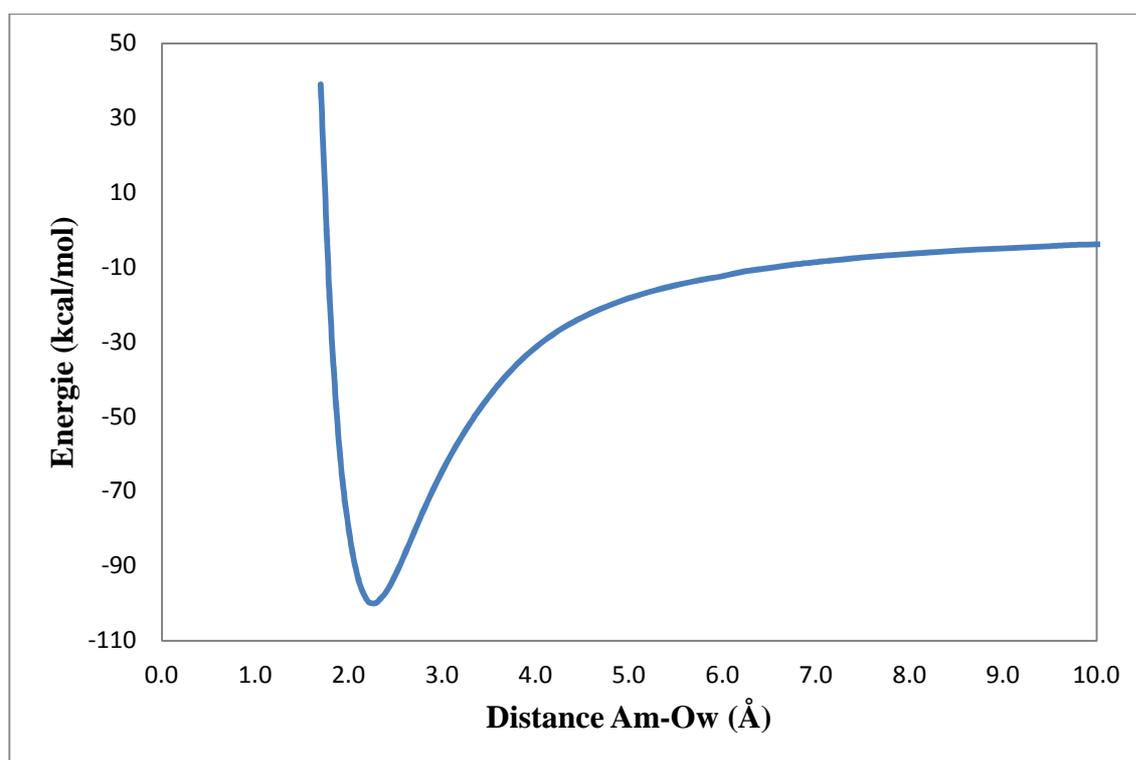


Figure 5 Courbe d'énergie d'interaction diabatique MRCI de $[\text{Am-OH}_2]^{3+}$ en fonction de la distance Am-O_w

2. Paramétrisation du champ de forces et validation des paramètres	137
a. Obtention des paramètres.....	137
b. Validation des paramètres : les complexes micro-hydratés.....	139
<i>Optimisation de structure et calcul d'énergie d'interaction.....</i>	<i>139</i>
<i>Comparaison sur les énergies.....</i>	<i>140</i>
c. Validation des paramètres : les conditions périodiques	141
<i>Les conditions de simulations.....</i>	<i>142</i>
<i>Fonctions de distribution radiale</i>	<i>142</i>
<i>Données structurales.....</i>	<i>142</i>
d. Discussion.....	145
<i>Comparaison avec les données expérimentales</i>	<i>145</i>
<i>Phénomènes d'échange</i>	<i>146</i>
e. Transférabilité des paramètres et généralisation du potentiel aux cations à couche ouverte	147

2. Paramétrisation du champ de forces et validation des paramètres

a. Obtention des paramètres

Le champ de forces AMOEBA pour les cations métalliques nécessite un jeu de trois paramètres : ε , R , et a , soit respectivement, l'énergie au fond du puits de potentiel, la distance associée et le facteur d'amortissement du terme de polarisation basé sur le modèle de Thole.

En premier lieu, le facteur d'amortissement a s'obtient en ajustant la courbe de l'énergie de polarisation calculée avec AMOEBA sur la courbe de référence quantique. Il s'agit des courbes de l'énergie de polarisation du dimère $[M-OH_2]^{m+}$ en fonction de la distance $M-O_w$ obtenues suite à une analyse de décomposition de l'énergie d'interaction. Ces courbes de référence sont rappelées en **Figure 6**.

Ensuite, les paramètres de répulsion-dispersion ε et R sont déterminés en ajustant la courbe de l'énergie potentielle AMOEBA sur la courbe d'énergie d'interaction quantique. Cette étape de paramétrisation se fait grâce à une procédure automatisée, qui prend en compte la moyenne quadratique entre la courbe quantique et la courbe classique pour chaque paire de valeurs.

A l'issue de cette procédure, un compromis doit être fait entre une correspondance parfaite du minimum énergétique et la distance de liaison. Ainsi, plusieurs couples de valeurs peuvent être équivalents et ceux-ci ne pourront être départagés que lors des étapes de validation des paramètres.

Le **Tableau 1** résume les différents jeux de paramètres ainsi obtenus.

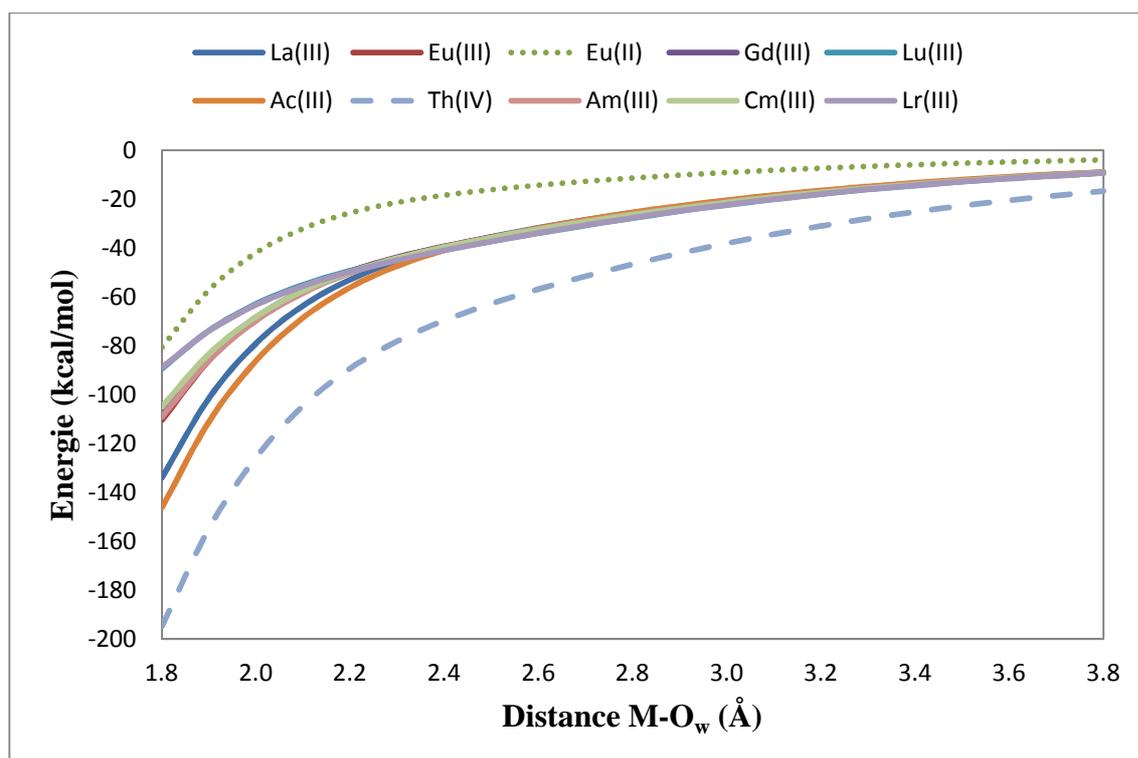


Figure 6 Courbes d'énergie de polarisation des dimères $[M-OH_2]^{m+}$ en fonction de la distance M-Ow

Cation	α	ϵ (kcal/mol)	R (Å)
Th(IV)	0.20	3.50	2.90
La(III)	0.17	3.70	3.50
Ac(III)	0.19	3.50	3.90
Eu(III)	0.15	3.50	3.00
Cm(III)	0.18	3.40	15.00

Tableau 1 Paramètres des différents cations pour le potentiel AMOEBA

b. Validation des paramètres : les complexes micro-hydratés

Optimisation de structure et calcul d'énergie d'interaction

Une fois obtenus, les paramètres du champ de forces sont alors fixés et validés par un protocole en trois étapes dont la première est l'étude énergétique en phase gaz de complexes métalliques micro-hydratés de type $[M-(OH_2)_n]^{m+}$ ($n = 8, 9, 10, 8+1, 8+2, 9+1$) et dont les structures sont données en **Annexe II**.

Dans les trois premiers complexes, toutes les molécules d'eau sont présentes uniquement en première sphère de coordination alors que dans les trois derniers, certaines molécules d'eau se trouvent en seconde sphère d'hydratation.

Cette première étape de validation consiste en l'optimisation de géométrie de ces complexes micro-hydratés, puis au calcul de l'énergie d'interaction du système stabilisé, d'une part avec le potentiel AMOEBA et d'autre part avec une méthode de chimie quantique.

Si la courbe d'énergie d'interaction quantique de référence a été calculée au niveau de précision MRCI et avec la base étendue aug-cc-pVTZ, il est impossible d'un point de vue technique de garder ces conditions de calcul pour cette étape de validation. En effet, la taille des systèmes est bien trop importante pour une approche multi-configurationnelle.

Par conséquent, les calculs ont été effectués avec la méthode perturbative MP2 afin d'inclure une partie de la corrélation électronique. Le même pseudo potentiel petit cœur quasi-relativiste de Dolg a été retenu pour le cation mais la base 6-31+G**²⁰ a été utilisée sur les atomes des molécules d'eau. Les énergies d'interactions calculées ont été corrigées de l'erreur de superposition de base.

Tous les calculs sont effectués avec le logiciel GAUSSIAN09.

Comparaison sur les énergies

Les complexes métalliques micro-hydratés ont été optimisés avec le potentiel AMOEBA dans le logiciel TINKER6²¹.

Les énergies d'interaction de même que les géométries optimisées sont aussi comparées aux valeurs obtenues à l'issue des calculs quantiques. À titre indicatif, les énergies d'interactions des complexes micro-hydratés du cation Thorium(IV) sont données dans le **Tableau 2**.

Celui-ci montre une correspondance très marquée entre les énergies d'interaction calculées avec le potentiel et les valeurs *ab initio*, la différence entre elles étant inférieure à 2%. Par ailleurs, la stabilité relative des complexes, en fonction de leur nombre de molécules d'eau, est parfaitement conservée par le champ de forces.

Les tableaux comparatifs pour les différents cations qui ont été paramétrés se trouvent en **Annexe III**. Dans tous les cas, les valeurs calculées avec le potentiel AMOEBA sont comparables aux énergies d'interaction de référence, l'écart étant maintenu en deçà des 2% d'erreur.

$[\text{Th}-(\text{OH}_2)_n]^{4+}$	MP2	AMOEBA	% error
8	-740.04	-749.85	1.3
9	-786.56	-790.31	0.5
10	-819.26	-818.30	-0.1
9+1	-832.90	-835.04	0.3
8+2	-834.81	-843.29	1.0

Tableau 2 Comparaison des énergies calculées en MP2/6-31+G** et avec le potentiel AMOEBA. Les énergies sont en kcal/mol.

Notons aussi que les structures optimisées ont été comparées entre elles en termes de distances $M-O_w$ et de l'arrangement spatial des différentes molécules d'eau. En effet, le même accord a été recherché, notamment sur les distances de liaison. Aussi, dans les géométries incluant des molécules d'eau en seconde sphère de coordination, la même symétrie de coordination a été conservée.

c. Validation des paramètres : les conditions périodiques

La seconde étape du protocole de validation consiste ensuite à réaliser des simulations de dynamique moléculaire en conditions périodiques. Le cation est placé au centre d'une boîte cubique de 511 molécules d'eau, de 24.857\AA de côté, (donnée en **Figure 7**) et répliquées à l'infini afin de simuler des conditions périodiques.

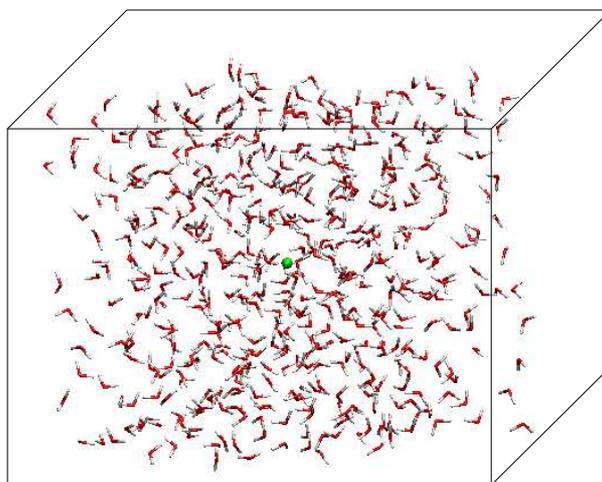


Figure 7 Boîte cubique de 511 molécules d'eau de 24.857\AA de côté

Les conditions de simulations

Lors de la simulation, les équations de mouvement sont calculées en utilisant l'algorithme de Beeman²². La température est maintenue à 298K avec un thermostat de Berendsen²³. Les effets électrostatiques à longue portée sont modélisés grâce à la sommation d'Ewald²⁴ implantée dans le logiciel TINKER6. Le rayon de coupure pour le calcul des multipôles atomiques est fixé à 7Å dans l'espace réel et le critère de convergence des dipôles est posé à 10^{-6} D. Le temps de simulation a été de 1 nanoseconde par trajectoire avec un pas de temps de 1 femtoseconde.

Fonctions de distribution radiale

A l'issue des trajectoires, l'analyse des fonctions de distributions radiales (RDF) et l'intégration des pics a permis de déterminer le nombre de molécules d'eau présente en première et seconde sphère d'hydratation, ainsi que la distance moyenne de coordination M-O_w.

A titre d'exemple, la fonction de distribution radiale intégrée sur l'angle solide $4\pi r^2$ des molécules d'eau autour du cation Th(IV) est représentée en **Figure 8**. Les RDF des différents cations traités sont rapportées en **Annexe IV**.

Données structurales

Les différentes propriétés extraites de ces courbes (nombre de coordination moyen, CN et les distances de liaison d(M-O_w) moyennes) sont répertoriées dans le **Tableau 3**. Des données expérimentales sont incluses quand celles-ci sont disponibles afin de valider les valeurs calculées.

De manière générale, les nombres de coordination (de la première comme de la seconde sphère d'hydratation) calculés avec le potentiel AMOEBA sont concordants avec les valeurs trouvées expérimentalement, en tenant compte des barres d'erreur.

De même, les distances moyennes de liaison $M-O_w$ sont proches de celles déterminées par l'expérience. Comme attendue, cette valeur est légèrement plus faible pour le cation $Cm(III)$ que $Ac(III)$, le premier ayant un rayon ionique plus petit du à la contraction le long de la série. Par contre, la distance moyenne $Th-O_w$ est inférieure à la distance $Cm-O_w$. Cette différence pourrait être attribuée à la charge plus élevée du cation $Th(IV)$ qui stabilise légèrement la liaison avec pour conséquence de diminuer la distance de liaison.

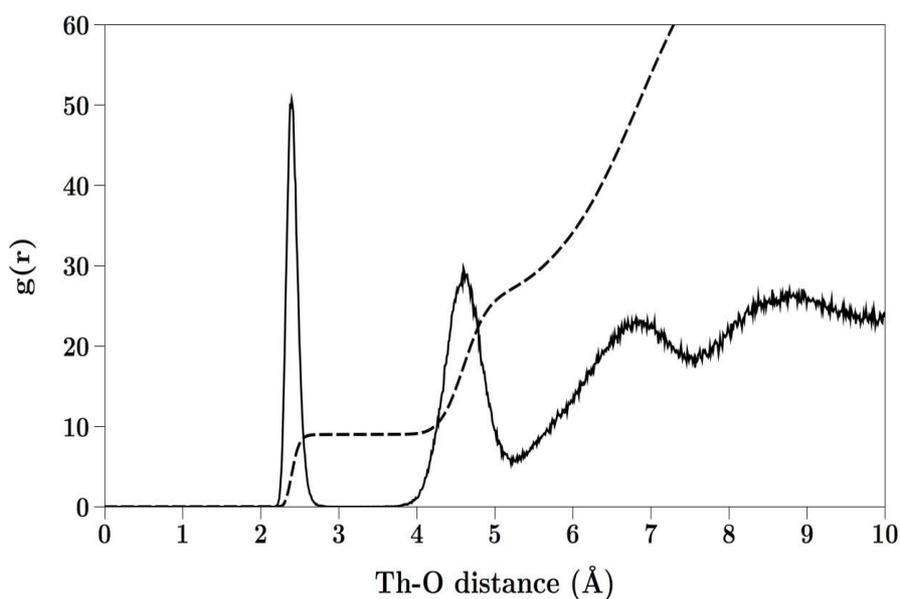


Figure 8 Fonction de distribution radiale de Th extraite de la simulation en conditions périodiques

Cation	Propriété		511 H₂O	Expérience
La(III)	1 ^{ère} sphère	CN d(M-O _w)/Å	9 2.50	9 ²⁵ 2.52
	2 ^{nde} sphère	CN d(M-O _w)/Å	17 4.69	18 4.63
Ac(III)	1 ^{ère} sphère	CN d(M-O _w)/Å	9 2.59	- -
	2 ^{nde} sphère	CN d(M-O _w)/Å	17 4.78	- -
Th(IV)	1 ^{ère} sphère	CN d(M-O _w)/Å	9 2.40	9 ²⁶ 2.462
	2 ^{nde} sphère	CN d(M-O _w)/Å	18 4.62	18 4.657
Cm(III)	1 ^{ère} sphère	CN d(M-O _w)/Å	9 2.44	9 2.48
	2 ^{nde} sphère	CN d(M-O _w)/Å	16.6 4.66	13±4 4.65
Eu(III)	1 ^{ère} sphère	CN d(M-O _w)/Å	8.7 2.42	8.3 ²⁷ 2.43
	2 ^{nde} sphère	CN d(M-O _w)/Å	16.8 4.63	15.7 4.64

Tableau 3 Propriétés structurales des cations calculées à partir des simulations en conditions périodiques et comparées à l'expérience

d. Discussion

Comparaison avec les données expérimentales

La comparaison des résultats calculés avec le potentiel AMEOPA à des valeurs expérimentales n'est pas toujours possible, comme le démontre les valeurs manquantes du **Tableau 3**. Il a effectivement été souligné que la rareté des données expérimentales, due à la sensibilité des éléments-f a été une des motivations d'un travail théorique. En effet, dans bien des cas, malgré une étude bibliographique aussi exhaustive que possible, des valeurs expérimentales n'ont pu être trouvées car inexistantes.

En revanche, lorsque des données expérimentales sont disponibles, elles peuvent être diverses et variées et il est alors nécessaire de pouvoir juger celle qui sera la plus pertinente à titre de comparaison dans notre étude. En effet, en fonction des conditions expérimentales, les données structurales ou thermodynamiques obtenues peuvent varier pour un même cation.

Par exemple, les expériences visant à déterminer des nombres d'hydratation ne se font pas dans l'eau pure mais en solution saline fournissant des contre ions, contrairement aux simulations de dynamique moléculaires qui ont été faites. Ainsi, la concentration des solutions ou le type de contre ions présents dans les sels vont être des paramètres déterminants car certains anions présents en solution peuvent s'insérer en première (ou seconde) sphère de coordination et donner des nombres d'hydratation variables en fonction des solutions salines.

Aussi, les données expérimentales choisies comme référence sont celles obtenues à partir d'expérience en faibles concentration de contre ions et à bas pH. Cependant, il est quand même nécessaire d'admettre une certaine marge d'erreur lors des comparaisons entre les valeurs calculées et les données expérimentales.

Phénomènes d'échange

Lors de l'analyse des trajectoires aucun phénomène dynamique (échange de molécule d'eau entre sphères de coordination) n'a été observé.

En effet, l'expérience prévoit des temps de résidence d'une molécule d'eau dans la première sphère de coordination d'un cation lanthanide ou actinide, de l'ordre de la centaine de picoseconde et de plus de la microseconde respectivement²⁸.

Ainsi dans le cas de cations actinide aucun n'échange ne peut être observé, car leur temps de résidence est donc bien supérieur aux temps de simulation. Cependant, si un tel évènement était survenu, il s'agirait alors d'un échange unique, donc un évènement rare. Aucune étude statistique n'aurait pu être menée dans ce sens dans le but de déterminer le temps de résidence ou son inverse qui est la vitesse d'échange.

En revanche, certains lanthanides ont des temps de résidence plus faibles. Par exemple, les cations du milieu de la série ont des vitesses d'échange relativement rapide qui se traduisent par des nombres de coordination non entier.

e. Transférabilité des paramètres et généralisation du potentiel aux cations à couche ouverte

Tout l'enjeu de cette étude a été d'étendre une méthodologie aux éléments-f en général et aux cations lanthanides et actinides à couche ouverte en particulier.

Tout d'abord, dès la première étape quantique, ces cations à couche ouverte - Europium(II) et (III), Gadolinium(III), Américium(III) et Curium(III) - ont été difficiles à modéliser, nécessitant un espace actif différent et générant un nombre de configurations plus élevé. Cependant la courbe d'énergie d'interaction diabatique MRCI des complexes mono-aqua $[M-OH_2]^{m+}$ des différents cations que nous avons ciblés, a été calculée.

L'obtention de cette courbe, était en soi, une avancée significative dans le développement de champs de forces paramétrés sur des données *ab initio* pour les éléments-f. Par ailleurs, une courbe d'énergie de polarisation *ab initio* du dimère $[M-OH_2]^{m+}$ en fonction de la distance M-O_w était aussi nécessaire à la paramétrisation d'un potentiel ayant un terme explicite de polarisation. C'est dans ce but que l'étude quantique préliminaire a été menée afin de pouvoir étendre le potentiel à des cations à couche ouverte.

Ainsi un potentiel polarisable paramétré sur des données *ab initio* de haute précision a pu être développé pour les lanthanides et actinides à couche ouverte et fermée. Par la suite, les différentes étapes de validation, incluant une première application au calcul de l'énergie libre d'hydratation de Gibbs, a démontré, la transférabilité des paramètres extraits.

En effet, les données structurales et thermodynamiques, calculées avec le potentiel, sont particulièrement concordantes avec des valeurs expérimentales de référence. Cette transférabilité montre donc que nous avons développé un potentiel robuste pour les lanthanides et actinides à couche ouverte, que nous utiliserons pour modéliser des systèmes complexes, obtenus expérimentalement et qui sont d'intérêt pour le Commissariat à l'Energie Atomique.

3. Calcul de l'énergie libre d'hydratation de Gibbs	151
a. Protocole	151
<i>La fonction énergie libre</i>	<i>151</i>
<i>Définition des fenêtres.....</i>	<i>152</i>
b. Minimisation de l'erreur et calcul de ΔG_{hyd}	153
c. Energie libre d'hydratation	154
<i>Etude de sensibilité.....</i>	<i>154</i>
<i>Energies libres d'hydratation.....</i>	<i>155</i>
d. La question du transfert de charge	156

3. Calcul de l'énergie libre d'hydratation de Gibbs

a. Protocole

La fonction énergie libre

L'énergie libre de Gibbs ΔG est une grandeur thermodynamique caractéristique ²⁹ d'un système à l'équilibre. Une réaction chimique ne peut avoir lieu que si l'énergie libre du système diminue ; la fonction va alors tendre vers son minimum jusqu'à ce qu'un équilibre chimique soit atteint dans le système. Cette grandeur est donc importante dans la prédiction ou l'explication de phénomènes de complexation, surtout si la complexation est de nature sélective. Cette grandeur peut aussi être calculée expérimentalement dans certains cas.

Etant une fonction d'état, l'énergie libre de Gibbs ne dépend uniquement que des états initiaux et finaux d'un système, indifféremment du chemin entre ces états. Si la transformation adiabatique entre l'état initial et l'état final est suffisamment rapide, elle peut être approximée par une série de transformations ayant lieu entre plusieurs états intermédiaires successifs.

Par exemple, la solvatation d'un cation métallique dans une boîte de molécules d'eau est comparable à une transformation adiabatique rapide et irréversible. Une boîte d'eau pure représente alors l'état initial, alors que l'état final est donné par la même boîte contenant le cation métallique solvaté. Les différentes fenêtres intermédiaires représentant les états successifs peuvent être assimilées à la boîte d'eau dans laquelle le cation apparaît progressivement.

Définition des fenêtres

Dans le champ de forces AMOEBA, un cation est défini par son jeu de paramètres ε et R , sa polarisabilité α et sa charge q . Afin de le faire « apparaître » dans la boîte de molécules d'eau, il s'agissait de faire varier progressivement ces paramètres d'une valeur initiale nulle, jusqu'à une valeur finale qui correspond au jeu de paramètres obtenu dans la section précédente. Chaque jeu intermédiaire représente une étape lors de la solvation.

Dans un premier temps, la charge q et la polarisabilité α du cation ont été fixées à zéro et les paramètres de van der Waals ont été variés selon les relations suivantes : $R(\lambda) = \lambda R_{final}$ et $\varepsilon(\lambda) = \lambda \varepsilon_{final}$ où $\lambda = 0.0, 0.0001, 0.001, 0.010, 0.10, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ et 1.0 . Ainsi, quatorze nouveaux systèmes caractérisés par leur jeu de paramètres ont été générés, et des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées sur chacun d'eux.

Dans un deuxième temps, une dizaine de systèmes a été générée en faisant varier les charges et polarisabilités atomiques du cation selon $q(\lambda') = \lambda'q$ et $\alpha(\lambda') = \lambda'\alpha$ où $\lambda' = (0.0 \text{ à } 1.0 \text{ avec un pas de } 0.5)$ mais en maintenant ε et R à leur valeur finale. Encore une fois, des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées sur chacun de ces systèmes intermédiaires.

Toutes les conditions de calcul de l'étape de validation sont reprises pour ces trajectoires (rayons de coupure, seuils de convergence, thermostat et algorithmes d'intégration). Les temps de simulation ont été réduits à 500 picosecondes.

En prenant deux à deux des paires de fenêtres successives, une valeur partielle de ΔG associée aux énergies potentielles E et E' de ces fenêtres peut être calculée selon l'équation suivante.

$$\Delta G_{hyd} = -k_B T \ln \langle \exp(E - E') / k_B T \rangle$$

Où T est la température du système, toujours égale dans notre cas à 298K et k_B est la constante de Boltzmann de grandeur $1,381.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

b. Minimisation de l'erreur et calcul de ΔG_{hyd}

Cependant, à cause d'un nombre restreint de fenêtres prises en compte, l'échantillonnage sur les valeurs est réduit ; ceci va donner lieu à une valeur de l'écart type non négligeable. Afin de minimiser la dispersion sur les données, un critère d'acceptance, le « Bennet Acceptance Ratio » (BAR)²⁹ a été défini selon l'équation ci-dessous et tel qu'une valeur de ΔG_{hyd} satisfaisant cette équation présenterait une valeur d'écart type qui serait minimale.

$$\exp(-\beta \Delta G_{hyd}) = \frac{\langle f(E_{ffwd} - E_{bcwd}) \rangle_{ffwd}}{\langle f(E_{bcwd} - E_{ffwd}) \exp(-\beta(E_{ffwd} - E_{bcwd})) \rangle_{bcwd}}$$

Où β est l'inverse de la température T , exprimé en K^{-1} .

Selon cette expression les valeurs partielles de ΔG sont toujours calculées entre deux paires de fenêtres successives mais considèrent à présent, à la fois la transformation « avant ou *ffwd*» et la transformation « arrière ou *bcwd*». L'énergie libre d'hydratation, de variance minimale se calculera alors en sommant toutes les valeurs obtenues pour chaque paire de fenêtres.

c. Energie libre d'hydratation

Etude de sensibilité

Ce protocole a été employé pour le calcul de l'énergie libre d'hydratation de plusieurs cations du bloc-f. Dans tous les cas, les paramètres du champ de forces (ϵ , R , α et q) étaient variés avec les mêmes incréments et ont donc généré un nombre de fenêtres identiques.

Dans le cas du Thorium, le premier cation étudié, une série de simulations additionnelles ont été effectuées à titre de vérification. Cette étude de sensibilité vis-à-vis du nombre choisi de fenêtres avait pour but de vérifier que la variation de l'énergie libre entre les fenêtres reste relativement constante.

L'écart entre les paramètres q et α a donc été resserré tel que $q(\lambda') = \lambda'q$ et $\alpha(\lambda') = \lambda'\alpha$ où $\lambda' = 0.000$ à 0.100 et 0.900 à 1.000 avec un nouveau pas de 0.01 .

La différence entre les valeurs calculées de ΔG_{hyd} avec le premier jeu de fenêtres et avec un plus grand nombre d'étapes intermédiaires est infime ($\sim 0.2\%$). Par ailleurs, la variation de l'énergie libre partielle entre chaque paire de fenêtres est constante dans les deux cas.

Aussi, cette étude de sensibilité a montré que le nombre de fenêtres initial était suffisant lors du calcul de l'énergie libre d'hydratation des cations d'éléments-f. Par conséquent, ces simulations supplémentaires ne seront pas réalisées pour les autres cations étudiés.

Energies libres d'hydratation

Les valeurs calculées de ΔG_{hyd} des différents cations sont données dans le **Tableau 4**.

Par ailleurs, les valeurs obtenues avec le potentiel AMOEBA pour les cations divalents Ca^{2+} , Mg^{2+} et Zn^{2+} ont été rajoutées⁵ ainsi que les données de référence obtenues par les modèles de Marcus³⁰ ou David³¹.

La comparaison entre les valeurs calculées d'énergie libre et les données de la littérature montre un très bon accord.

Cation	AMOEBA		Marcus		David	
	CN	ΔG_{hyd}	CN	ΔG_{hyd}	CN	ΔG_{hyd}
Zn(II)	6.0	-458.9	-	-467.2	-	-
Mg(II)	6.0	-431.1	-	-437.4	-	-
Ca(II)	7.3	-354.9	-	-359.7	-	-
La(III)	9.0	-756.0	-	-752.39	-	-
Ac(III)	9.0	-720.8	-	-	-	-671.29
Th(IV)	9.0	-1635.5	-	-1391.15	11	-1459.33
Cm(III)	9.0	-792.1	-	-	-	-771.53
Eu(III)	8.7	-710.8	-	-803.83	-	-

Tableau 4 Energie libre d'hydratation des cations calculées à partir des simulations en conditions périodiques et comparées à l'expérience. Les valeurs de ΔG_{hyd} sont en kcal/mol

d. La question du transfert de charge

A travers ces études, nous avons montré que le champ de forces AMOEBA est capable de modéliser des éléments-f aussi bien couche ouverte que couche fermée, et de fournir des données structurales et énergétiques comparables à l'expérience. Bien que ce modèle soit polarisable, la contribution de transfert de charge n'est pas prise en compte explicitement.

Cependant, étant de magnitude plus faible que la composante de polarisation, une partie du transfert de charge peut être raisonnablement insérée dans le terme de van der Waals, et ce tant que le transfert de charge à n-corps n'est pas la contribution prédominante dans la dynamique de solvation des cations. Ainsi, le transfert de charge a pu être incorporé dans le terme plus général de van der Waals en ajustant la courbe d'énergie potentielle sur la courbe quantique corrélée.

Le champ de forces AMOEBA s'est effectivement montré capable de modéliser l'hydratation des cations lanthanides et actinides. Par ailleurs, il avait aussi fait ses preuves dans une version antérieure pour l'étude d'un agent de contraste au Gadolinium. Toutefois, l'étude de nouveaux systèmes dont on ne connaît pas le comportement pourrait nécessiter un traitement explicite de cette contribution.

Il est alors important de considérer l'inclusion d'un terme de transfert de charge explicite, à moyen terme, dans le potentiel AMOEBA.

Parmi les champs de forces polarisables, le modèle SIBFA permet déjà une décomposition terme à terme de l'énergie d'interaction en suivant le schéma quantique de CSOV incluant ainsi un terme de transfert de charge explicite. Le développement d'un potentiel SIBFA pour les lanthanides et actinides, permettrait d'investiguer l'importance du transfert de charge et de suivre l'évolution de cette composante du système dimère modèle aux complexes micro-hydratés de lanthanides et d'actinides

4. Vers un champ de forces polarisable incluant le transfert de charge.....	159
a. Nouvelle définition de la référence ab initio.....	159
<i>Redéfinition de la référence quantique</i>	159
<i>Comparaison des courbes de potentiel</i>	160
b. Décomposition de l'énergie et paramétrisation	161
<i>Interaction électrostatique</i>	162
<i>Répulsion de Pauli</i>	163
<i>Composante de polarisation</i>	164
<i>Terme de transfert de charge</i>	165
<i>Courbe d'énergie d'interaction SIBFA</i>	166
c. Transférabilité des paramètres	167
<i>Approche « bottom-up »</i>	167
<i>L'analyse de décomposition de l'énergie</i>	167
<i>Comparaison des énergies d'interaction</i>	168
d. La contribution de dispersion	170
<i>Courbe d'énergie d'interaction SIBFA+d</i>	170
<i>Vers un niveau corrélé</i>	172

4. Vers un champ de forces polarisable incluant le transfert de charge

a. Nouvelle définition de la référence ab initio

SIBFA est un champ de forces polarisable possédant un terme de transfert de charge explicite et basé sur une approche « fragments ». Par ailleurs, dans ce potentiel, l'énergie d'interaction entre deux fragments se décompose en différentes contributions : électrostatique, répulsion, polarisation et transfert de charge, tout comme le schéma quantique de décomposition CSOV ou RVS.

Aussi, une courbe d'énergie d'interaction en fonction de la distance inter-fragments doit être calculée. Une fois de plus, le système modèle choisi est le dimère $[M-OH_2]^{m+}$. Pour l'extension du champ de forces SIBFA aux lanthanides et actinides, un premier travail a été mené sur les cations La(III), Lu(III) et Th(IV).

Redéfinition de la référence quantique

Le potentiel SIBFA n'est paramétré que sur des données de référence calculées au niveau Hartree-Fock. Par ailleurs, étant un modèle rigide, les fragments ne sont pas optimisés. Ainsi, les courbes de l'énergie d'interaction de référence des complexes mono-aqua des cations La(III), Lu(III) et Th(IV) ont été calculées au niveau Hartree-Fock en faisant varier la distance entre le cation et une molécule d'eau figée dans sa géométrie expérimentale.

Cependant, afin d'évaluer la différence d'énergie entre un système gelé et un système relaxé, une seconde courbe a été calculée en partant d'une géométrie optimisée du dimère $[M-OH_2]^{m+}$. De plus, une autre courbe d'énergie d'interaction a été établie au niveau MP2 afin d'estimer la corrélation électronique.

Ces deux courbes ont été établies en optimisant la géométrie du dimère $[M-OH_2]^{m+}$, suivie d'une vérification des fréquences, puis en variant la distance métal-ligand de la géométrie optimisée.

La base augmentée triple-zêta de Dunning (aug-cc-pVTZ) a été utilisée sur la molécule d'eau et les pseudopotentiels grand cœur quasi relativistes de Dolg employé sur les cations. En effet, l'analyse de décomposition de l'énergie d'interaction se faisant avec un pseudo potentiel grand cœur, le même a été utilisé pour le calcul de l'énergie d'interaction. Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel GAUSSIAN03³².

Comparaison des courbes de potentiel

Les différentes courbes calculées, de même que la courbe MRCI utilisée pour la paramétrisation de AMOEBA sont données en **Figure 9**. Seule la partie correspondant au domaine de paramétrisation de SIBFA, qui s'étend de 1.5 à 3.5 Å, est représentée. En effet, à plus longue distance intervient le croisement d'état qui ne peut être traité avec la méthode mono référentielle Hartree-Fock.

Sur cette plage, toutes les courbes présentent un profil similaire, bien qu'une différence d'une dizaine de kcal/mol soit observée autour de la distance d'équilibre entre les courbes HF et MP2. Cette différence est bien évidemment attribuée à l'énergie de corrélation dynamique qui n'est pas prise en compte dans l'approche Hartree-Fock. Et qui correspond à environ 10% de l'énergie d'interaction au niveau MP2.

Dans notre potentiel, cette corrélation électronique peut être partiellement recouverte à travers le terme supplémentaire de dispersion qui est la contribution due à l'interaction dynamique entre dipôles instantanés.

Les courbes relatives aux cations La(III) et Lu(III) se trouvent en **Annexe V**.

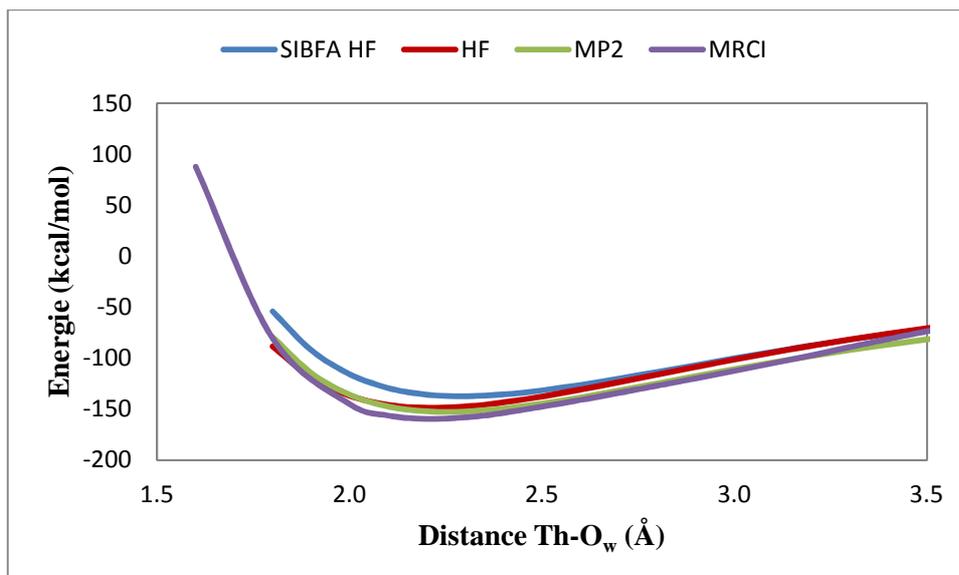


Figure 9 Courbes d'énergie d'interaction de $[\text{Th-OH}_2]^{4+}$ à différents niveaux de calcul

b. Décomposition de l'énergie et paramétrisation

Chacune des contributions du potentiel SIBFA est paramétrée sur sa courbe de référence issue d'une analyse de décomposition de l'énergie d'interaction quantique. Ces courbes de référence ont été calculées parallèlement à l'étude menée dans la **Partie A**.

Les différentes contributions ont en effet été calculées avec la méthode CSOV en fonction de la distance métal-ligand afin de générer des courbes de référence pour la paramétrisation du champ de forces. Chacune de ces composantes a été reproduite en ajustant les paramètres du cation métallique dans le potentiel SIBFA de façon à obtenir une superposition presque totale des courbes classiques et quantiques.

Il doit être noté ici que le potentiel SIBFA n'avait pas encore été appliqué à un cation trivalent ou tétravalent jusqu'à présent.

La paramétrisation des différents termes va être discutée en fonction du système $[\text{Th-OH}_2]^{4+}$. Cependant, toutes les discussions peuvent être aisément transposées d'un cation à l'autre. De même, par souci de clarté, seules les figures de Th(IV) seront présentées dans le texte et celles relatives à La(III) et Lu(III) se trouveront en **Annexe VI** et **Annexe VII**.

Interaction électrostatique

La présence d'une correction de l'énergie de pénétration dans le terme d'énergie électrostatique E_{ntp^*} a permis de reproduire la courbe quantique de Coulomb aussi bien à longue distance qu'à courte distance. Ce terme supplémentaire de recouvrement a pu empêcher la divergence de l'énergie autour de la distance d'équilibre, aussi bien dans le cas du Thorium (**Figure 10**) que des lanthanides trivalents La(III) et Lu(III).

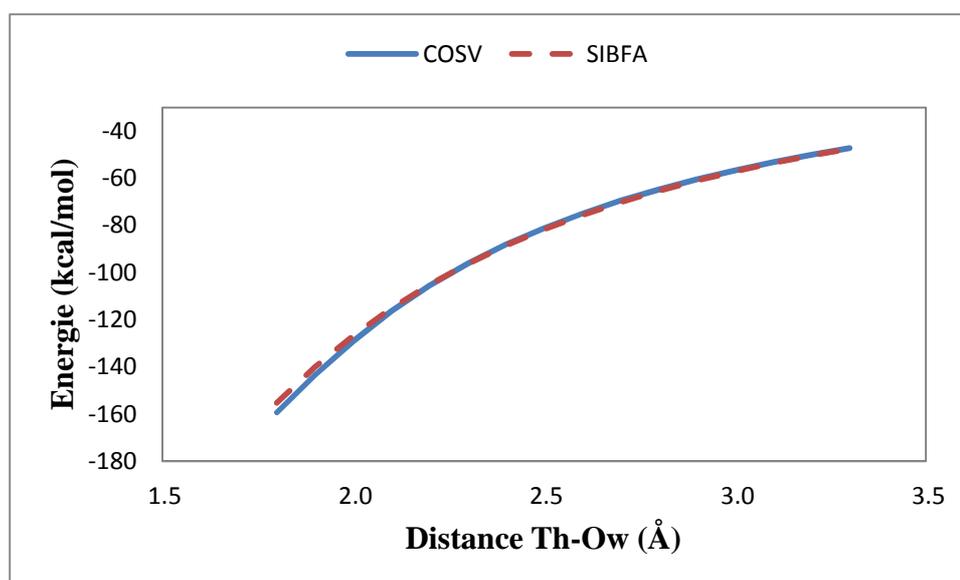


Figure 10 Courbe de la composante E_{ntp^*} en fonction de la distance Th-O_w dans le dimère $[\text{Th-OH}_2]^{4+}$

Répulsion de Pauli

De même, le terme de répulsion E_{rep} est correctement reproduit indiquant que les approximations faites sont transférables aux éléments lourds, **Figure 11**. En effet, les dépendances en r^{-1} et r^{-2} conformes aux expressions quantiques donnent lieu à un comportement similaire à courte et longue distance.

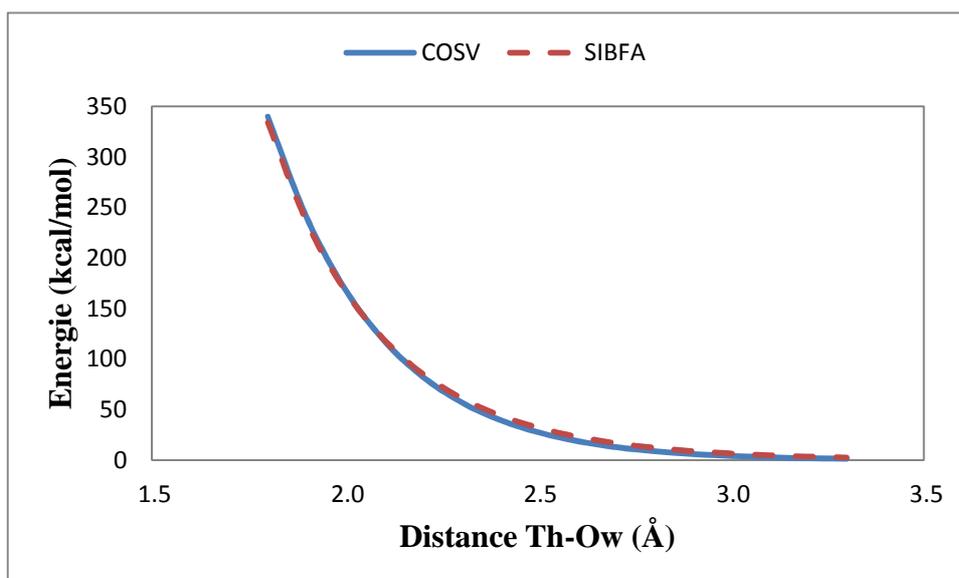


Figure 11 Courbe de la composante E_{rep} en fonction de la distance Th-O_w dans le dimère $[\text{Th-OH}_2]^{4+}$

Composante de polarisation

Les résultats concernant les contributions du second ordre sont satisfaisants bien qu'à courte distance, une légère divergence est observée. En effet, la composante de polarisation SIBFA E_{pol^*} s'écarte de la contribution quantique à courte distance ; cette divergence a lieu car le terme CSOV croît plus rapidement que le terme SIBFA en fonction de la distance entre fragments, et ce, en raison d'un facteur d'amortissement insuffisant dans le potentiel, en **Figure 12**.

Cependant, le développement de champs forces de troisième génération basés sur la densité tel que le « Gaussian Electrostatic Model, GEM » évitera à l'avenir des comportements divergeant. En effet, une composante de polarisation basée sur la densité d'un fragment aura une forme gaussienne qui permettra d'éviter la catastrophe de polarisation et de faire varier la contribution de manière plus proche de la référence quantique. Cette approche est en cours d'implémentation dans SIBFA³³.

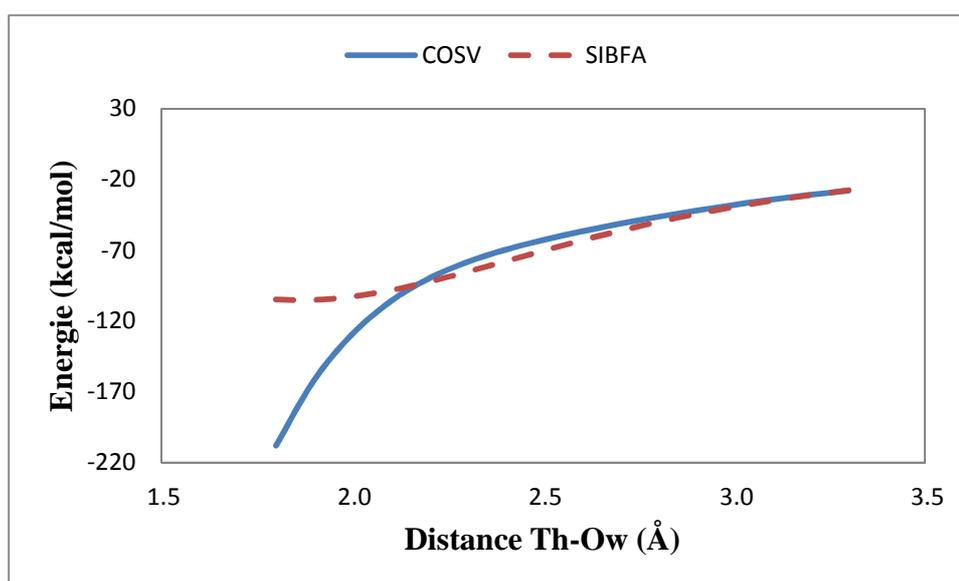


Figure 12 Courbe de la composante E_{pol^*} en fonction de la distance Th-O_w dans le dimère $[\text{Th-OH}_2]^{4+}$

Terme de transfert de charge

Enfin, la contribution de transfert de charge quantique est correctement reproduite par le terme SIBFA E_{ct} , **Figure 13**, bien que l'accord entre le potentiel et la référence soit un peu moins bon à très courte distance. De plus, le terme de transfert de charge inclut les propriétés à n-corps puisque le champ électrostatique, convergé lors du calcul de l'énergie polarisation, est intégré dans le calcul du transfert de charge.

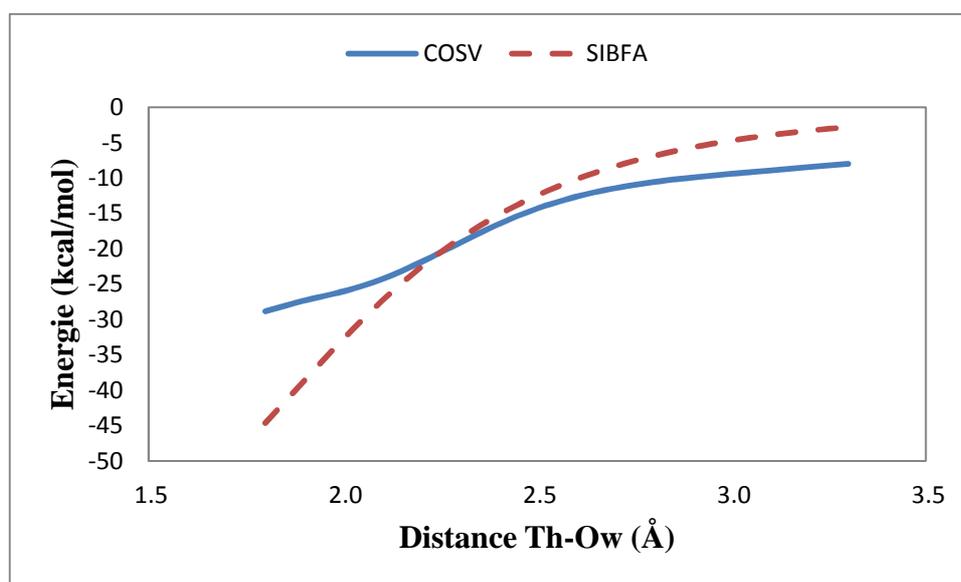


Figure 13 Courbe de la composante E_{ct} en fonction de la distance Th-Ow dans le dimère $[\text{Th-OH}_2]^{4+}$

Courbe d'énergie d'interaction SIBFA

In fine, la courbe d'énergie d'interaction elle-même a été reproduite pour le complexe mono-aqua $[\text{Th-OH}_2]^{4+}$ comme le montre la **Figure 14**.

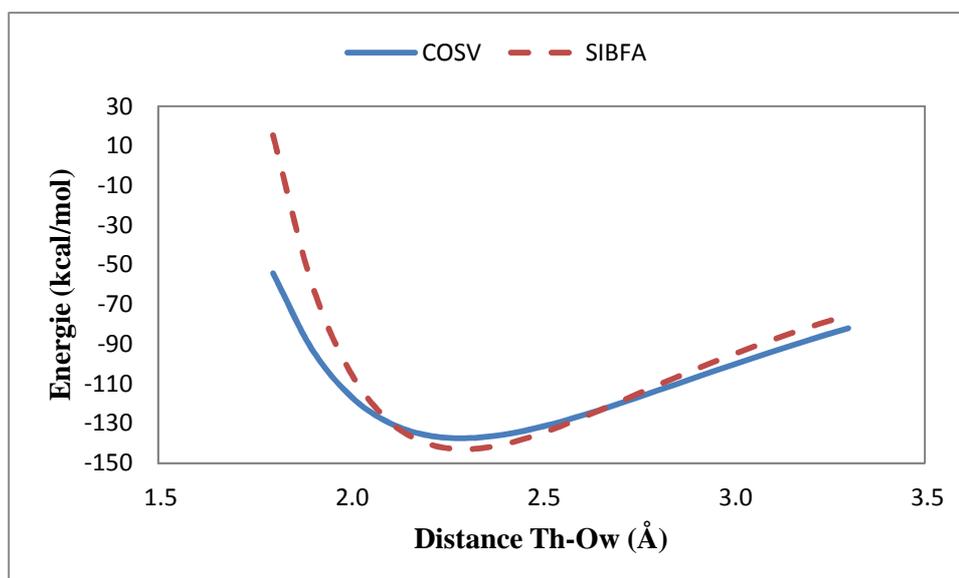


Figure 14 Courbe d'énergie d'interaction de $[\text{Th-OH}_2]^{4+}$ calculée avec SIBFA et comparée à la référence CSOV

c. Transférabilité des paramètres

Approche « bottom-up »

La particularité du champ de forces SIBFA, tout comme AMOEBA, réside dans son approche « bottom-up ». En effet, le potentiel est paramétré sur un seul système quantique de référence, le complexe mono-aqua d'un cation métallique par exemple, et de fait, les paramètres obtenus sont purement atomiques. Ainsi, ils devraient être uniques et transférables du système modèle à tout système réel étudié avec le champ de forces.

Cette transférabilité a été testée sur des complexes micro-hydratés des cations soit les systèmes $[M-(OH_2)_n]^{m+}$, avec $n = 4, 6, 8$ et 9 . Pour les clusters tétra et octaédriques, des calculs RVS restaient techniquement possibles ; ainsi chacune des contributions à l'énergie d'interaction du système a pu être calculée. Dans les autres cas, seule une comparaison de l'énergie d'interaction totale a été faite.

Les géométries des différents complexes tétraédriques étaient obtenues après optimisation dans les mêmes conditions de calcul que le dimère. Ensuite les distances $M-O_w$ ont été fixées à trois valeurs différentes autour de la distance d'équilibre. Par contre, les géométries octaédriques étant des structures rigides et symétriques, seules les distances métal-ligand ont été variées.

L'analyse de décomposition de l'énergie

L'analyse de décomposition de l'énergie a été effectuée avec le logiciel GAMESS ; avec la méthode RVS³⁴ sur les complexes tétraédriques et avec la procédure de Morokuma sur les complexes octaédriques. En effet, les seuils de convergence pour les différentes contributions n'étaient pas atteints avec la procédure RVS dans le cas des géométries à six molécules d'eau. Si la procédure de Morokuma donnait des valeurs convergées, seule une énergie globale d'induction, et non pas les contributions individuelles de polarisation et transfert de charge, pouvait être obtenue.

Ainsi elles ont été comparées à l'énergie du second ordre SIBFA, calculée comme suit :

$$E_2 = E_{int} - E_{mtp*} - E_{rep}$$

Tous les tableaux de valeurs relatifs aux complexes tétraédriques et octaédriques sont reportés en **Annexe VIII** et **Annexe IX** respectivement, et ce pour chacun des cations La(III), Lu(III) et Th(IV).

Comparaison des énergies d'interaction

Enfin, les paramètres ont été testés sur des structures ayant un sens plus physique car plus proches des nombres de coordination des éléments-f c.à.d. les complexes $[M-(OH_2)_n]^{m+}$ à $n = 8$ et 9 . Une fois de plus, due aux limites des moyens de calcul, seules les énergies d'interaction totales ont pu être calculées. Les valeurs quantiques étaient obtenues dans les mêmes conditions de calcul que le dimère.

La comparaison entre les énergies d'interaction Hartree-Fock et celles obtenues avec le champ de forces SIBFA est répertoriée dans le **Tableau 5** dans le cas des différents complexes micro-hydratés de Th(IV).

Dans tous les cas, les différences entre les contributions classiques et quantiques sont négligeables, soit autour de 2% d'erreur, notamment sur la valeur de l'énergie totale d'interaction.

Complexe	$d_{M-O_w}(\text{Å})$	HF	SIBFA	Δ	% error
[Th-(OH ₂) ₄] ⁴⁺	2.30	-453.68	-451.23	-2.45	0.54
	2.40	-457.80	-461.21	3.41	-0.74
	2.50	-451.66	-455.36	3.69	-0.82
[Th-(OH ₂) ₆] ⁴⁺	2.30	-576.06	-565.76	-10.31	1.79
	2.40	-598.17	-598.93	0.76	-0.13
	2.50	-601.56	-605.44	3.88	-0.64
[Th-(OH ₂) ₈] ⁴⁺	2.50	-696.35	-682.38	-13.98	2.01
[Th-(OH ₂) ₉] ⁴⁺	2.56	-744.15	-722.70	-21.45	2.88

Tableau 5 Comparaison des énergies d'interaction de complexes micro hydratés du thorium calculées avec SIBFA et en HF. Les énergies sont en kcal/mol.

d. La contribution de dispersion

Courbe d'énergie d'interaction SIBFA+d

Une contribution supplémentaire à l'énergie d'interaction est implantée dans le champ de forces SIBFA. Il s'agit de l'énergie de dispersion, définie comme la corrélation dynamique entre dipôles instantanés induits.

De par sa définition, cette contribution ne peut être incluse dans l'énergie d'interaction Hartree-Fock. A l'inverse, elle peut être caractérisée comme l'énergie apportée par la perturbation au niveau MP2 et peut ainsi être associée à la différence entre les courbes de potentiel Hartree-Fock et MP2.

La contribution de dispersion SIBFA E_{disp} peut alors être ajustée sur le différentiel $\Delta(\text{MP2-HF})$ pour générer le paramètre atomique associé. Cette courbe est donnée en **Figure 15**.

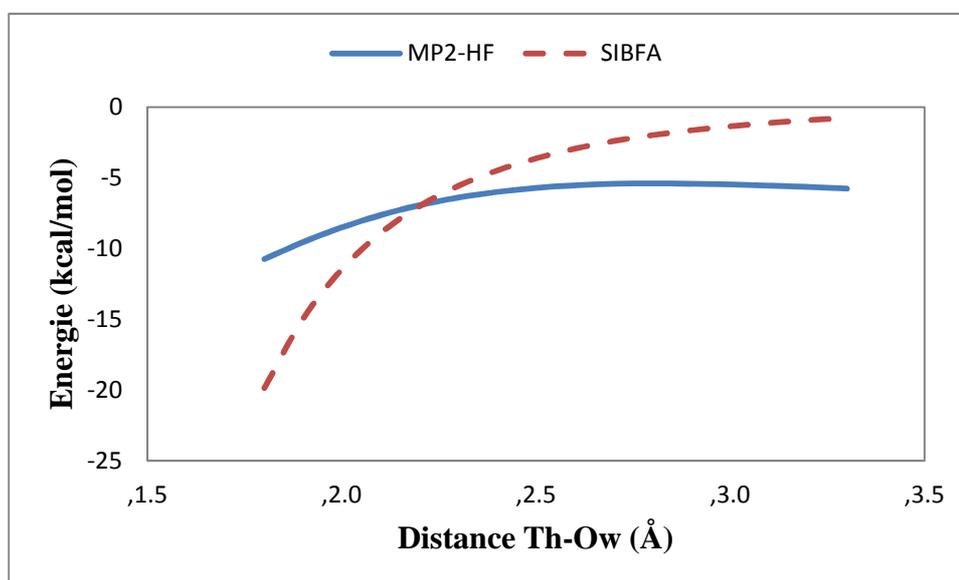


Figure 15 Courbe de la composante E_{disp} en fonction de la distance Th-O_w

En rajoutant ce terme de dispersion à l'énergie d'interaction obtenue avec le potentiel, une nouvelle courbe incluant une partie de la corrélation, et notée SIBFA+d a ainsi été obtenue. Ce nouveau potentiel reproduit bien la courbe d'énergie d'interaction calculée au niveau MP2 comme le montre la **Figure 16**, encore une fois dans le cas particulier de Th(IV).

Les courbes relatives aux autres cations sont reportées en **Annexe X**.

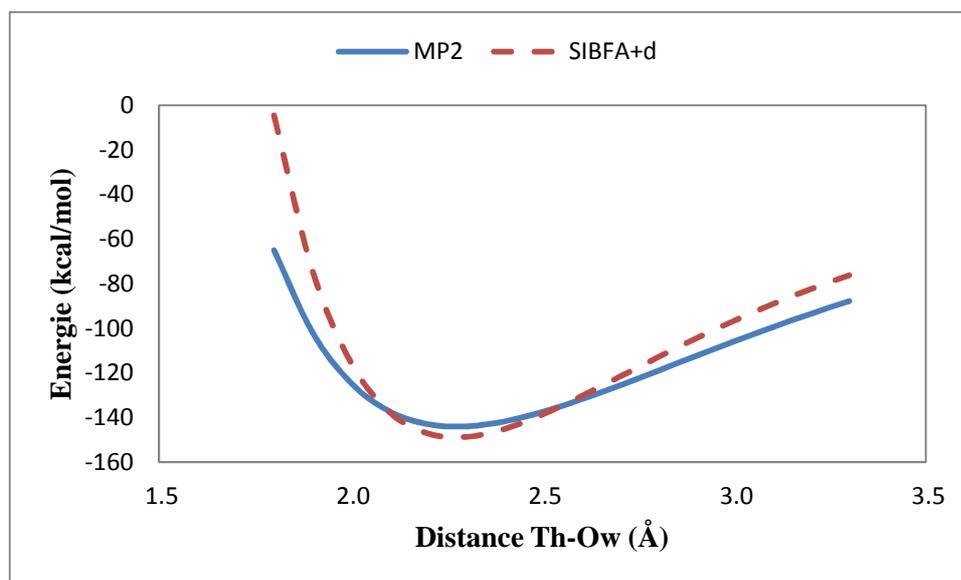


Figure 16 Courbe d'énergie d'interaction corrélée de $[\text{Th-OH}_2]^{4+}$ calculée avec le terme de dispersion de SIBFA et comparée à la courbe MP2

Vers un niveau corrélé

Cependant, bien que l'erreur entre le potentiel SIBFA et la courbe MP2 dans le cas des complexes mono-aqua reste en deçà des 5%, la transférabilité de la composante de dispersion est moins probante que dans le cas des autres contributions. En effet, l'approximation faite sur la définition de l'énergie de dispersion comme la différence $\Delta(\text{MP2-HF})$ est trop simple et ne peut être maintenue dans le cas des complexes micro-hydratés. Dans ces systèmes où les interactions à n-corps sont prédominantes, une définition aussi restreinte de la dispersion est insuffisante pour représenter physiquement un phénomène plus dynamique et délocalisé.

Pour paramétrer correctement ce terme, il faudrait aller vers des analyses de décomposition de l'énergie à des niveaux post-Hartree-Fock, telles qu'une découpe CSOV à un niveau multi-déterminantal ou à partir d'une courbe d'énergie d'interaction corrélée.

5. Bilan	175
<i>Champs de forces polarisables.....</i>	<i>175</i>
<i>AMOEBA</i>	<i>176</i>
<i>SIBFA</i>	<i>177</i>
<i>Développement quantique et développement classique</i>	<i>178</i>
<i>Conclusion.....</i>	<i>178</i>

5. Bilan

Champs de forces polarisables

Depuis une dizaine d'années, il a été montré que le traitement classique des éléments-f nécessite le développement de champs de forces polarisables. En effet, les particularités physico-chimiques (systèmes fortement chargés, avec une polarisabilité atomique élevée et présentant des phénomènes dynamiques d'échange) des systèmes d'éléments-f ne peuvent être reproduites par de simples modèles classiques.

Il s'agissait alors de développer des champs de forces dont les modèles mathématiques pouvaient rendre compte de ces effets. Un terme de polarisation explicite était donc indispensable et un terme de transfert de charge envisageable. De plus, une approche multipolaire était beaucoup plus représentative du système que des charges ponctuelles, et le couplage entre les multipôles dans le terme de polarisabilité résultait en un champ auto cohérent.

Les deux modèles que nous avons choisis de développer, soit AMEOBA et SIBFA, répondent à ces critères. Par ailleurs leur approche « bottom-up » et leur paramétrisation exclusivement ab initio sont intéressantes car elles font de AMOEBFA et SIBFA des modèles « universels ». Les paramètres de chaque cation, qui sont extraits lors de la paramétrisation des différents termes du potentiel sur leurs homologues quantiques, sont des paramètres atomiques. En conséquence, ils sont totalement transférables du système modèle de référence à des systèmes réels. Aussi, la référence quantique est un moyen de contourner le manque de données expérimentales souvent inaccessibles sur les lanthanides et actinides.

AMOEBEA

Dans le cadre du développement d'AMOEBEA, l'enjeu a été d'obtenir une courbe de référence au plus haut niveau de calcul afin de prendre en compte les effets physiques des systèmes traités. Nous avons donc calculé une courbe d'énergie d'interaction diabatique multi référence pour des systèmes modèles $[M-OH_2]^{m+}$ où M est un cation lanthanide ou actinide en choisissant à chaque fois un espace actif qui ferait le compromis entre la flexibilité du système et la faisabilité du calcul.

Ensuite, nous avons paramétré le potentiel AMOEBEA sur cette courbe afin d'obtenir des jeux de paramètres pour chacun des cations. Parallèlement, nous avons utilisé les courbes d'énergie de polarisation en fonction de la distance, calculées dans la **Partie A**, afin d'optimiser le facteur d'amortissement du terme de polarisation.

Une fois obtenus, nous avons validé ces paramètres par un protocole en trois étapes : complexes micro-hydratés en phase gaz, conditions périodiques et calcul d'énergie libre. A chaque fois, l'accord entre les valeurs obtenues avec le champ de forces et la référence – respectivement énergies d'interaction quantiques en phase gaz, données structurales expérimentales et données thermodynamiques si possible – a été concluant.

A travers toute cette étude nous avons obtenu plusieurs résultats inédits tels que la courbe de dissociation diabatique multi référence des systèmes $[M-OH_2]^{m+}$, et nous avons pour la première fois calculé les énergies libres d'hydratation de Gibbs de cations lanthanides et actinides.

SIBFA

Le champ de forces SIBFA, présente à la fois des avantages et des inconvénients par rapport à AMOEBA. D'une part, le modèle est entièrement basé sur la séparabilité de l'énergie d'interaction et il contient donc un terme de transfert de charge explicite. Nous avons démontré à travers les analyses de décomposition de l'énergie d'interaction quantique qu'il était non négligeable. Ce terme pourrait donc être intégré dans un champ de forces dédié aux éléments-f pour l'étude de systèmes dans lesquels les interactions à n-corps sont prédominantes.

Nous avons ainsi paramétré chacun des termes du potentiel sur les courbes quantiques afin de générer un jeu de paramètres atomiques propre à chaque cation. Une fois de plus, nous les avons validés sur analyses d'énergie de clusters micro-hydratés en phase gaz, ce qui a démontré la transférabilité des paramètres, et ce pour chaque contribution énergétique.

Par contre, le potentiel SIBFA étant paramétré sur les courbes des contributions quantiques, la qualité du potentiel est dépendant du niveau de référence. Or nous avons expliqué en Partie A, que peu de méthodologies de décomposition étaient de type post-Hartree-Fock et n'étaient par conséquent pas adaptées à nos systèmes. Par ailleurs, le modèle est semi rigide, contrairement au modèle de l'eau plus développé dans le champ de forces AMOEBA. Enfin, les simulations dynamiques ne sont pas encore possibles avec le champ de forces SIBFA.

Nous avons cependant développé un second champ de forces incluant le transfert de charge pour des cations trivalents et tétravalents d'éléments-f.

Développement quantique et développement classique

Nous avons mis en évidence un cas concret qui montre que le développement d'approches classiques est fortement dépendant des avancées en méthodologie quantique. En effet, l'étape cruciale pour la paramétrisation d'AMOEBAs a été l'obtention d'une courbe de dissociation diabatique de référence, qui a longtemps été un frein au développement du potentiel pour les éléments-f. Le travail pionnier de Gourlaouen *et al.*, afin de mettre en place une procédure quasi-systématique pour le calcul de telles courbes, a été déterminant pour la suite qu'il a constitué cette thèse.

Dans le cas de SIBFA, la référence quantique sur laquelle le potentiel peut être calibré correspond au niveau Hartree-Fock ou de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Or le premier n'est pas apte à décrire un système corrélé et le second nécessite un travail préliminaire pour le choix de la fonctionnelle. Notons aussi que les fonctionnelles récemment développées ne sont pas toujours codées dans les logiciels de décomposition.

Conclusion

Nous avons paramétré deux champs de forces polarisables pour les lanthanides et les actinides et avons extrait et validé des jeux de paramètres atomiques transférables du système modèle à des systèmes réels.

Par la suite, ces paramètres pourront être utilisés afin de modéliser des complexes d'éléments-f issus de divers domaines : agents de contraste pour l'imagerie médicale, agents extractant pour le retraitement du combustible nucléaire usé ou encore agents de décontamination dans le cas d'intoxication nucléaire.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication récente.³⁵

Liste des Figures

Figure 1 Système dimère $[M-OH_2]^{m+}$	126
Figure 2 Espace actif du système $[Am-OH_2]^{3+}$ en symétrie C_{2V} choisi pour les calculs multi configurationnels	128
Figure 3 Courbes de dissociation MCSCF de $[Am-OH_2]^{3+}$ en fonction de la distance $Am-O_w$	129
Figure 4 Courbes de dissociation MRCI de $[Am-OH_2]^{3+}$ en fonction de la distance $Am-O_w$	131
Figure 5 Courbe d'énergie d'interaction diabatique MRCI de $[Am-OH_2]^{3+}$ en fonction de la distance $Am-O_w$	134
Figure 6 Courbes d'énergie de polarisation des dimères $[M-OH_2]^{m+}$ en fonction de la distance $M-O_w$	138
Figure 7 Boîte cubique de 511 molécules d'eau de 24.857Å de côté.....	141
Figure 8 Fonction de distribution radiale de Th extraite de la simulation en conditions périodiques.....	143
Figure 9 Courbes d'énergie d'interaction de $[Th-OH_2]^{4+}$ à différents niveaux de calcul.....	161
Figure 10 Courbe de la composante E_{mp}^* en fonction de la distance $Th-O_w$ dans le dimère $[Th-OH_2]^{4+}$	162
Figure 11 Courbe de la composante E_{rep} en fonction de la distance $Th-O_w$ dans le dimère $[Th-OH_2]^{4+}$	163
Figure 12 Courbe de la composante E_{pol}^* en fonction de la distance $Th-O_w$ dans le dimère $[Th-OH_2]^{4+}$	164
Figure 13 Courbe de la composante E_{ct} en fonction de la distance $Th-O_w$ dans le dimère $[Th-OH_2]^{4+}$	165
Figure 14 Courbe d'énergie d'interaction de $[Th-OH_2]^{4+}$ calculée avec SIBFA et comparée à la référence CSOV.....	166

Figure 15 Courbe de la composante E_{disp} en fonction de la distance Th-O_w..... 170

Figure 16 Courbe d'énergie d'interaction corrélée de $[\text{Th-OH}_2]^{4+}$ calculée avec le terme de dispersion de SIBFA et comparée à la courbe MP2..... 171

Liste des Tableaux

Tableau 1 Paramètres des différents cations pour le potentiel AMOEBA	138
Tableau 2 Comparaison des énergies calculées en MP2/6-31+G** et avec le potentiel AMOEBA. Les énergies sont en kcal/mol.....	140
Tableau 3 Propriétés structurales des cations calculées à partir des simulations en conditions périodiques et comparées à l'expérience.....	144
Tableau 4 Energie libre d'hydratation des cations calculées à partir des simulations en conditions périodiques et comparées à l'expérience. Les valeurs de ΔG_{hyd} sont en kcal/mol	155
Tableau 5 Comparaison des énergies d'interaction de complexes micro hydratés du thorium calculées avec SIBFA et en HF. Les énergies sont en kcal/mol.	169

Liste des Annexes

Annexe I Courbes d'énergie d'interaction diabatique MRCI des dimères $[M-OH_2]^{m+}$	191
Annexe II Structures des complexes micro-hydratés $[M-(OH_2)_n]^{m+}$; $n = 8, 9, 10, 8+1, 8+2, 9+1$ des cations lanthanides et actinides	196
Annexe III Comparaison des énergies calculées en MP2/6-31+G** et avec le potentiel AMOEBA. Les énergies sont en kcal/mol.....	199
Annexe IV Fonctions de distribution radiale extraites des simulations en conditions périodiques des cations La(III), Eu(III), Eu(II), Gd(III), Lu(III), Ac(III), Th(IV), Cm(III), Lr(III).....	201
Annexe V Courbes de référence des dimères $[La-OH_2]^{3+}$ et $[Lu-OH_2]^{3+}$ pour la paramétrisation de SIBFA	203
Annexe VI Courbes de référence et paramétrisation des différentes contributions à l'énergie d'interaction pour le potentiel SIBFA et courbe d'énergie d'interaction résultante du dimère $[La-OH_2]^{3+}$	204
Annexe VII Courbes de référence et paramétrisation des différentes contributions à l'énergie d'interaction pour le potentiel SIBFA et courbe d'énergie d'interaction résultante du dimère $[Lu-OH_2]^{3+}$	207
Annexe VIII Analyse de décomposition de l'énergie RVS, comparée aux énergies des différentes contributions calculées avec SIBFA pour les complexes tétraédriques $[Th-(OH_2)_4]^{4+}$, $[La-(OH_2)_4]^{3+}$ et $[Lu-(OH_2)_4]^{3+}$ en fonction de la distance M-Ow. Toutes les valeurs sont en kcal/mol.	210
Annexe IX Analyse de décomposition de l'énergie Kitaura-Morokuma (KM), comparée aux énergies des différentes contributions calculées avec SIBFA pour les complexes octaédriques $[Th-(OH_2)_6]^{4+}$, $[La-(OH_2)_6]^{3+}$ et $[Lu-(OH_2)_6]^{3+}$ en fonction de la distance M-Ow. Toutes les valeurs sont en kcal/mol.	212
Annexe X Courbe de la composante E_{disp} et de l'énergie d'interaction SIBFA+d des dimères $[La-OH_2]^{3+}$ et $[Lu-OH_2]^{3+}$	214

Bibliographie

1. Case, D. A.; Cheatham, T. E.; Darden, T.; Gohlke, H.; Luo, R.; Merz, K. M.; Onufriev, A.; Simmerling, C.; Wang, B.; Woods, R. J., The Amber biomolecular simulation programs. *Journal of Computational Chemistry* **2005**, *26* (16), 1668-1688.
2. Brooks, B. R.; Brooks, C. L.; Mackerell, A. D.; Nilsson, L.; Petrella, R. J.; Roux, B.; Won, Y.; Archontis, G.; Bartels, C.; Boresch, S.; Caflisch, A.; Caves, L.; Cui, Q.; Dinner, A. R.; Feig, M.; Fischer, S.; Gao, J.; Hodoscek, M.; Im, W.; Kuczera, K.; Lazaridis, T.; Ma, J.; Ovchinnikov, V.; Paci, E.; Pastor, R. W.; Post, C. B.; Pu, J. Z.; Schaefer, M.; Tidor, B.; Venable, R. M.; Woodcock, H. L.; Wu, X.; Yang, W.; York, D. M.; Karplus, M., CHARMM: The Biomolecular Simulation Program. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *30* (10), 1545-1614.
3. (a) Cisneros, G. A.; Piquemal, J. P.; Darden, T. A., Generalization of the Gaussian electrostatic model: Extension to arbitrary angular momentum, distributed multipoles, and speedup with reciprocal space methods. *J Chem Phys* **2006**, *125* (18); (b) Cisneros, G. A.; Piquemal, J. P.; Gresh, N.; Darden, T. A., Toward a force field based on density fitting. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2006**, *231*; (c) Cisneros, G. A.; Piquemal, J. P.; Darden, T. A., Generalization of the Gaussian Electrostatic Model: A molecular density based force field. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2007**, *234*.
4. (a) Gresh, N.; Policar, C.; Giessner-Prettre, C., Modeling copper(I) complexes: SIBFA molecular mechanics versus ab initio energetics and geometrical arrangements. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (23), 11a-11a; (b) Devereux, M.; van Severen, M. C.; Parisel, O.; Piquemal, J. P.; Gresh, N., Role of Cation Polarization in holo- and hemi-Directed [Pb(H₂O)_n](2+) Complexes and Development of a Pb(2+) Polarizable Force Field. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7* (1), 138-147; (c) Chaudret, R.; Gresh, N.; Parisel, O.; Piquemal, J. P., Many-Body Exchange-Repulsion in Polarizable Molecular Mechanics. I. Orbital-Based Approximations and Applications to Hydrated Metal Cation Complexes. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32* (14), 2949-2957.

5. Wu, J. C.; Piquemal, J. P.; Chaudret, R.; Reinhardt, P.; Ren, P. Y., Polarizable Molecular Dynamics Simulation of Zn(II) in Water Using the AMOEBA Force Field. *J Chem Theory Comput* **2010**, *6* (7), 2059-2070.
6. Kowall, T.; Foglia, F.; Helm, L.; Merbach, A. E., Molecular-Dynamics Simulation Study of Lanthanide Ions Ln(3+) in Aqueous-Solution Including Water Polarization - Change in Coordination-Number from 9 to 8 Along the Series. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (13), 3790-3799.
7. Coupez, B.; Boehme, C.; Wipff, G., Importance of interfacial phenomena and synergistic effects in lanthanide cation extraction by dithiophosphinic ligands: A molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (35), 9484-9490.
8. Villa, A.; Cosentino, U.; Pitea, D.; Moro, G.; Maiocchi, A., Force field parametrization for gadolinium complexes-based on ab initio potential energy surface calculations. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104* (15), 3421-3429.
9. Clavaguera, C.; Pollet, R.; Soudan, J. M.; Brenner, V.; Dognon, J. P., Molecular dynamics study of the hydration of lanthanum(III) and europium(III) including many-body effects. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (16), 7614-7616.
10. Clavaguera, C.; Sansot, E.; Calvo, F.; Dognon, J. P., Gd(III) polyaminocarboxylate chelate: Realistic many-body molecular dynamics simulations for molecular imaging applications. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (26), 12848-12851.
11. (a) Duvail, M.; Souaille, M.; Spezia, R.; Cartailier, T.; Vitorge, P., Pair interaction potentials with explicit polarization for molecular dynamics simulations of La³⁺ in bulk water. *J Chem Phys* **2007**, *127* (3); (b) Duvail, M.; Spezia, R.; Vitorge, P., A dynamic model to explain hydration behaviour along the lanthanide series. *Chemphyschem* **2008**, *9* (5), 693-696.
12. Clavaguera-Sarrio, C.; Brenner, V.; Hoyau, S.; Marsden, C. J.; Millie, P.; Dognon, J. P., Modeling of uranyl cation-water clusters. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (13), 3051-3060.

13. Hagberg, D.; Karlstrom, G.; Roos, B. O.; Gagliardi, L., The coordination of uranyl in water: A combined quantum chemical and molecular simulation study. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (41), 14250-14256.
14. Hagberg, D.; Bednarz, E.; Edelstein, N. M.; Gagliardi, L., A quantum chemical and molecular dynamics study of the coordination of Cm(III) in water. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (46), 14136-+.
15. Galbis, E.; Hernandez-Cobos, J.; den Auwer, C.; Le Naour, C.; Guillaumont, D.; Simoni, E.; Pappalardo, R. R.; Marcos, E. S., Solving the Hydration Structure of the Heaviest Actinide Aqua Ion Known: The Californium(III) Case. *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49* (22), 3811-3815.
16. Real, F.; Trumm, M.; Vallet, V.; Schimmelpfennig, B.; Masella, M.; Flament, J. P., Quantum Chemical and Molecular Dynamics Study of the Coordination of Th(IV) in Aqueous Solvent. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (48), 15913-15924.
17. Duvail, M.; Martelli, F.; Vitorge, P.; Spezia, R., Polarizable interaction potential for molecular dynamics simulations of actinoids(III) in liquid water. *J Chem Phys* **2011**, *135* (4).
18. Cossi, M.; Persico, M., Charge-Transfer and Curve Crossings in the [Beh₂₀]²⁺ System. *Theoretica Chimica Acta* **1991**, *81* (3), 157-168.
19. Simah, D.; Hartke, B.; Werner, H. J., Photodissociation dynamics of H₂S on new coupled ab initio potential energy surfaces. *J Chem Phys* **1999**, *111* (10), 4523-4534.
20. Harihara.Pc; Pople, J. A., Influence of Polarization Functions on Molecular-Orbital Hydrogenation Energies. *Theoretica Chimica Acta* **1973**, *28* (3), 213-222.
21. Ponder, J. W. TINKER: software tools for molecular design, version 6.2. Washington University School of Medicine, Saint Louis. (2009)
22. Beeman, D., Some Multistep Methods for Use in Molecular-Dynamics Calculations. *Journal of Computational Physics* **1976**, *20* (2), 130-139.

23. Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Vangunsteren, W. F.; Dinola, A.; Haak, J. R., Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath. *J Chem Phys* **1984**, *81* (8), 3684-3690.
24. Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G., A Smooth Particle Mesh Ewald Method. *J Chem Phys* **1995**, *103* (19), 8577-8593.
25. Naslund, J.; Lindqvist-Reis, P.; Persson, I.; Sandstrom, M., Steric effects control the structure of the solvated lanthanum(III) ion in aqueous, dimethyl sulfoxide, and N,N'-dimethylpropyleneurea solution. An EXAFS and large-angle X-ray scattering study. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39* (18), 4006-4011.
26. Torapava, N.; Persson, I.; Eriksson, L.; Lundberg, D., Hydration and Hydrolysis of Thorium(IV) in Aqueous Solution and the Structures of Two Crystalline Thorium(IV) Hydrates. *Inorg Chem* **2009**, *48* (24), 11712-11723.
27. Habenschuss, A.; Spedding, F. H., The Coordination (Hydration) of Rare-Earth Ions in Aqueous Chloride Solutions from X-Ray-Diffraction .3. SmCl₃, EuCl₃, and Series Behavior. *J Chem Phys* **1980**, *73* (1), 442-450.
28. Helm, L.; Merbach, A. E., Inorganic and bioinorganic solvent exchange mechanisms. *Chemical Reviews* **2005**, *105* (6), 1923-1959.
29. Bennett, C. H., Efficient Estimation of Free-Energy Differences from Monte-Carlo Data. *Journal of Computational Physics* **1976**, *22* (2), 245-268.
30. Marcus, Y., A Simple Empirical-Model Describing the Thermodynamics of Hydration of Ions of Widely Varying Charges, Sizes, and Shapes. *Biophysical Chemistry* **1994**, *51* (2-3), 111-127.
31. David, F. H.; Vokhmin, V., Thermodynamic properties of some tri- and tetravalent actinide aquo ions. *New Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 1627-1632.
32. Gaussian 03, R. C., Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara,

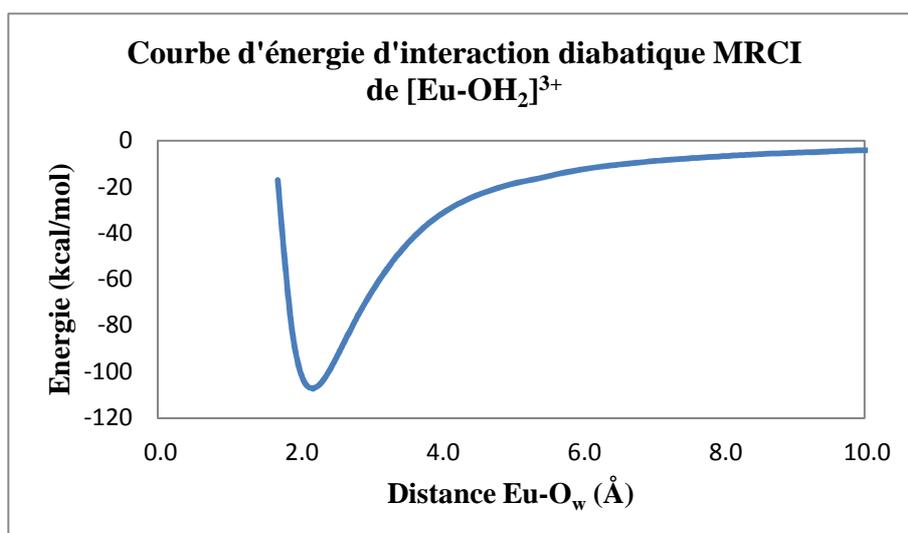
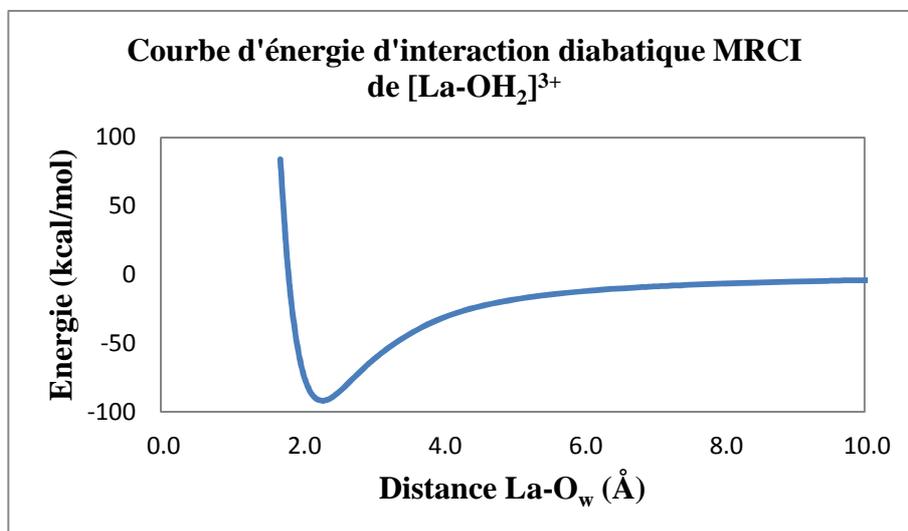
M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

33. Chaudret, R.; Ulmer, S.; van Severen, M.-C.; Gresh, N.; Parisel, O.; Cisneros, G. A.; Darden, T. A.; Piquemal, J.-P., Progress Towards Accurate Molecular Modeling of Metal Complexes Using Polarizable Force Fields. *THEORY AND APPLICATIONS OF COMPUTATIONAL CHEMISTRY-2008. AIP Conference Proceeding* **2009**, 1102, 185-192.

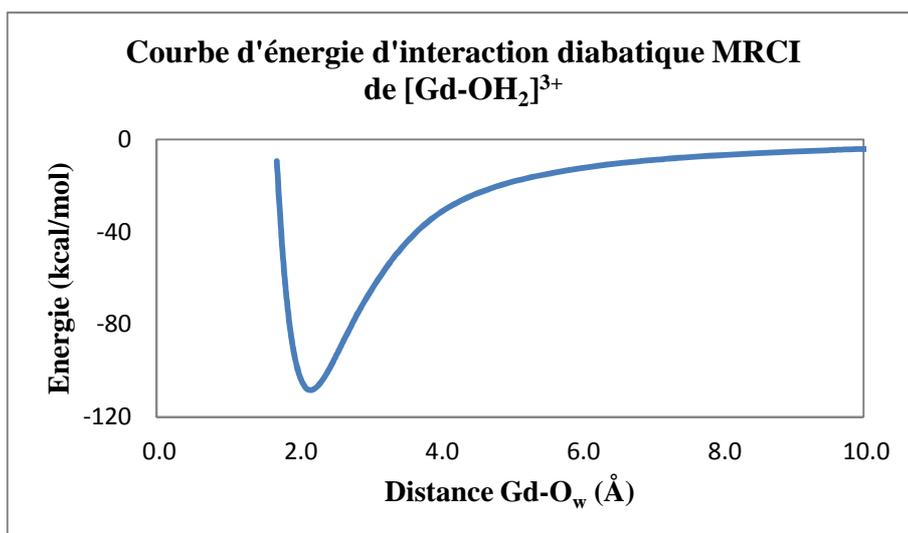
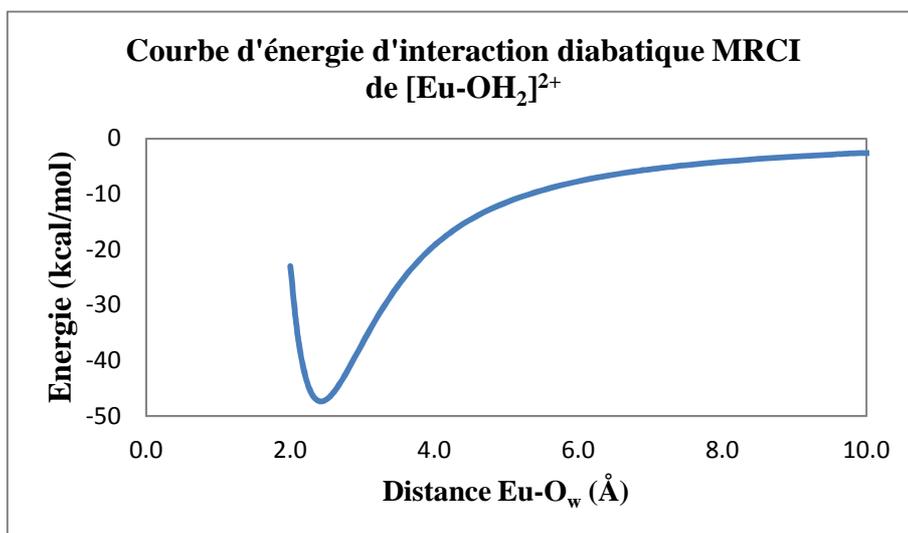
34. Stevens, W. J.; Fink, W. H., Frozen Fragment Reduced Variational Space Analysis of Hydrogen-Bonding Interactions - Application to the Water Dimer. *Chemical Physics Letters* **1987**, 139 (1), 15-22.

35. Marjolin, A.; Gourlaouen, C.; Clavaguera, C.; Ren, P. Y. Y.; Wu, J. C.; Gresh, N.; Dognon, J. P.; Piquemal, J. P., Toward accurate solvation dynamics of lanthanides and actinides in water using polarizable force fields: from gas-phase energetics to hydration free energies. *Theoretical Chemistry Accounts* **2012**, 131 (4).

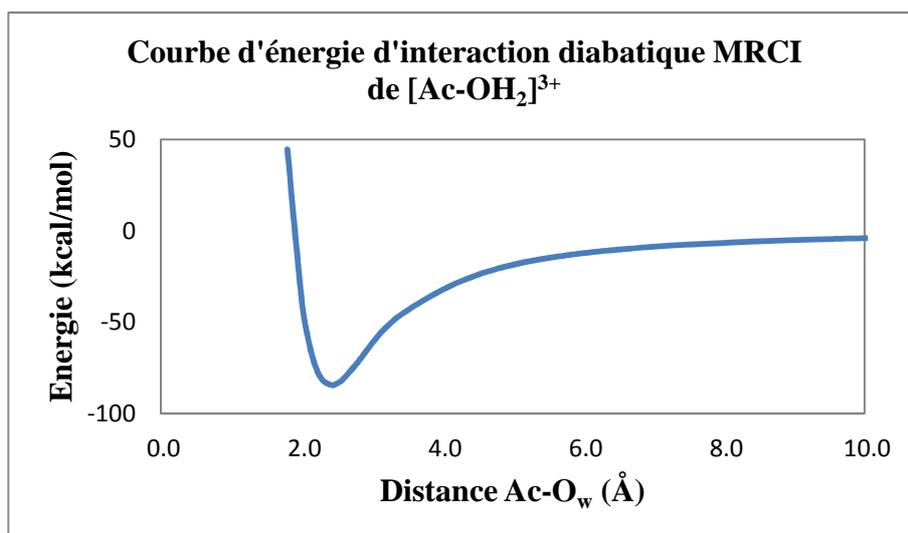
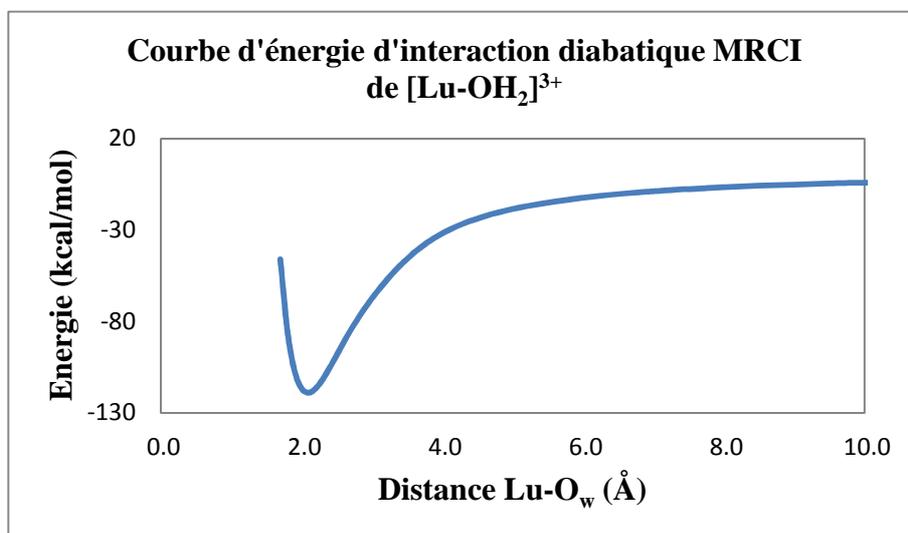
Annexe I Courbes d'énergie d'interaction diabatique MRCI des dimères [M-OH₂]^{m+}



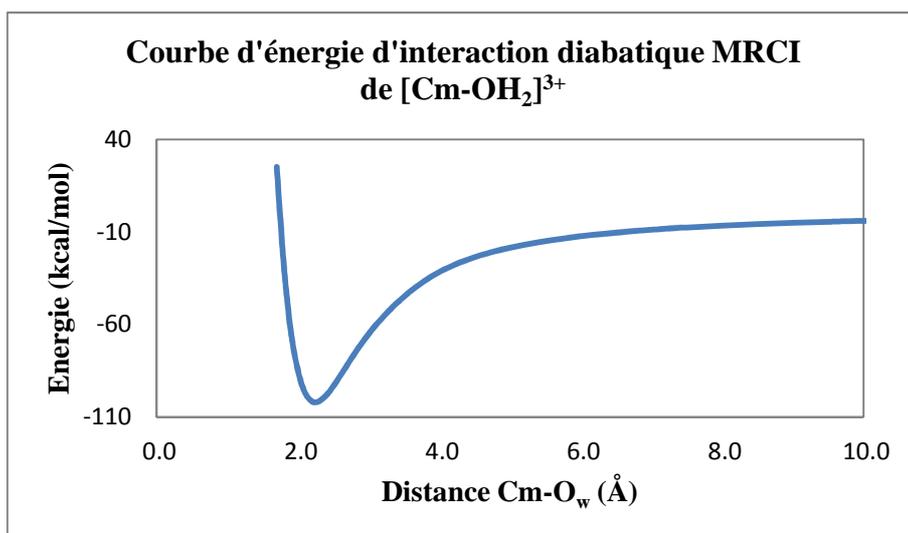
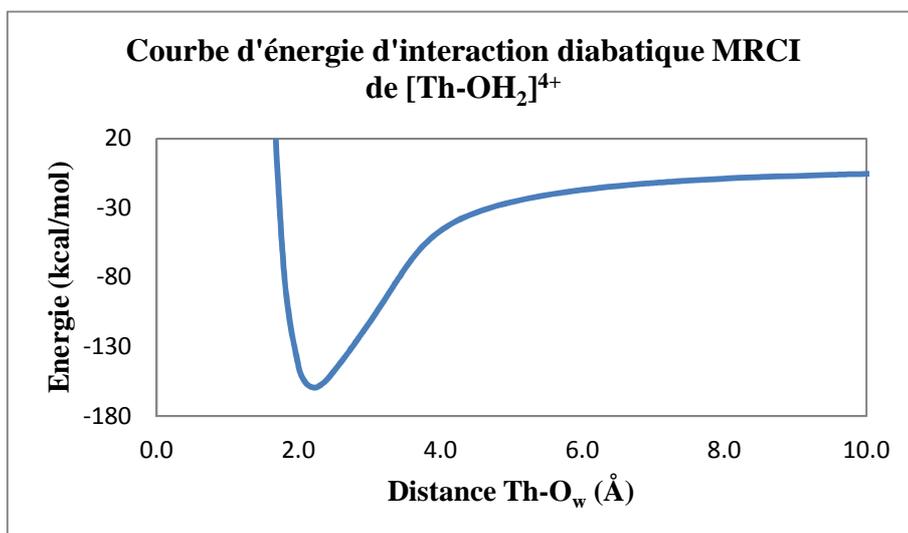
Courbes d'énergie d'interaction diabatique MRCI des dimères $[M-OH_2]^{m+}$



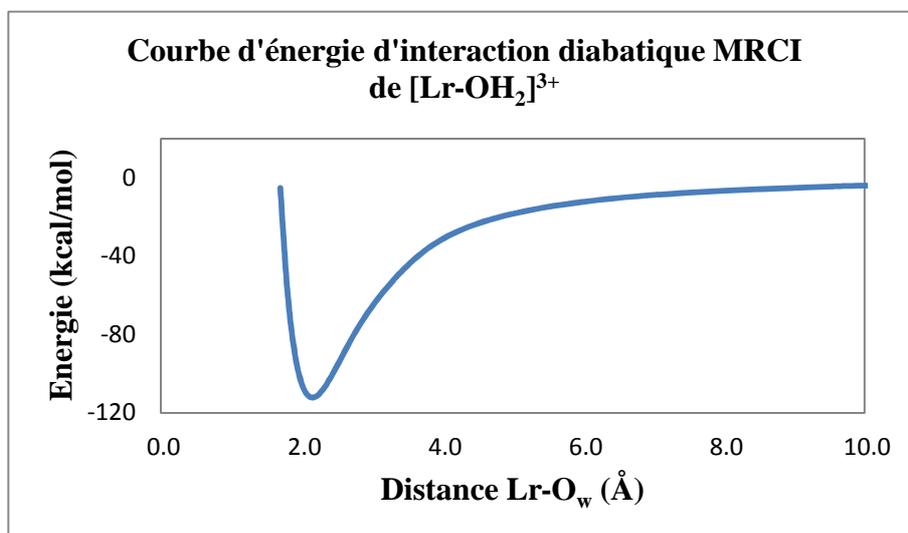
Courbes d'énergie d'interaction diabatique MRCI des dimères $[M-OH_2]^{m+}$



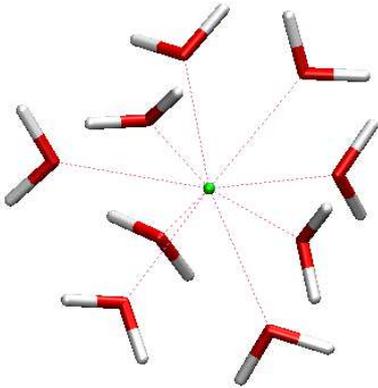
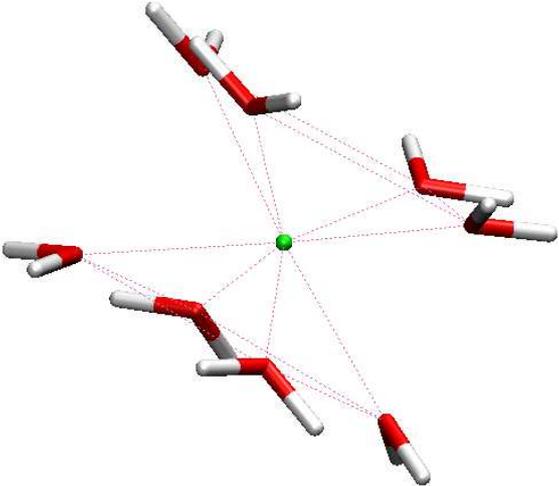
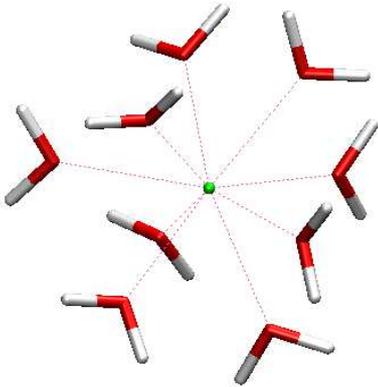
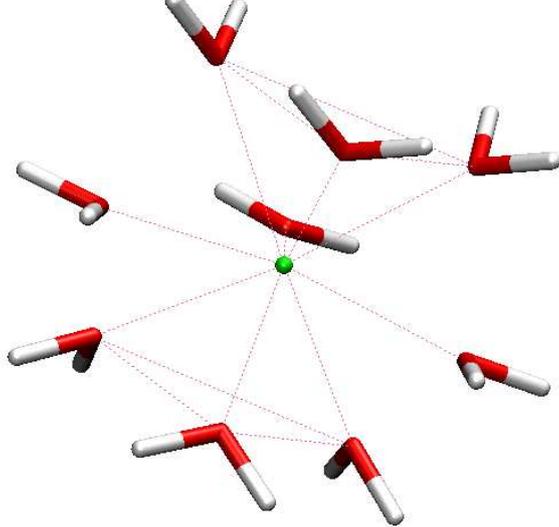
Courbes d'énergie d'interaction diabatique MRCI des dimères $[M-OH_2]^{m+}$



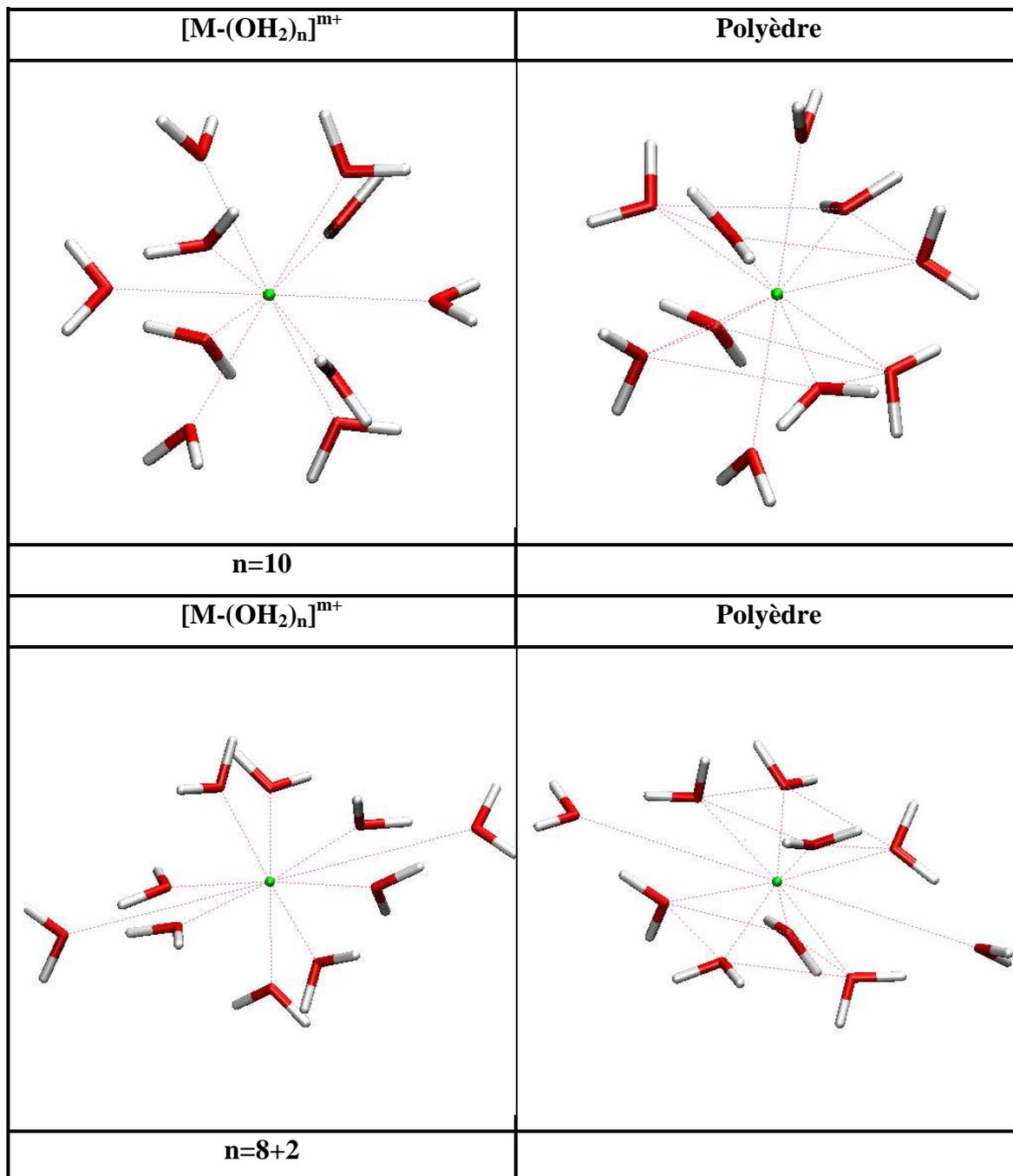
Courbes d'énergie d'interaction diabatique MRCI des dimères $[M-OH_2]^{m+}$



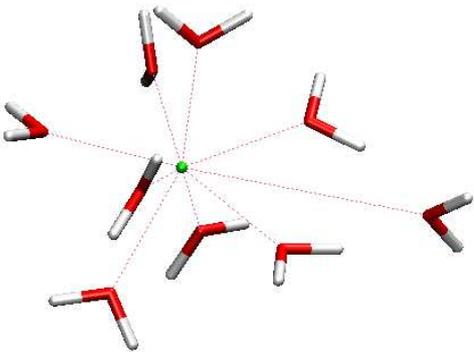
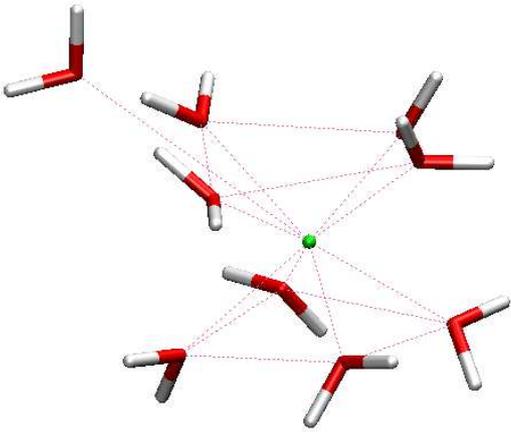
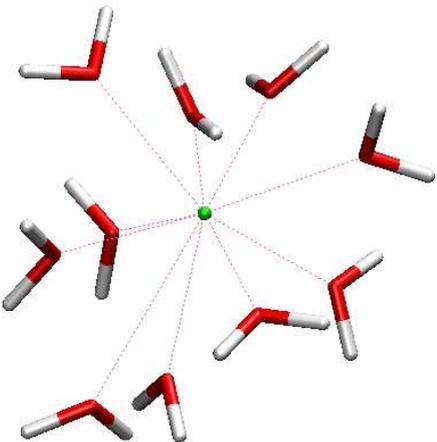
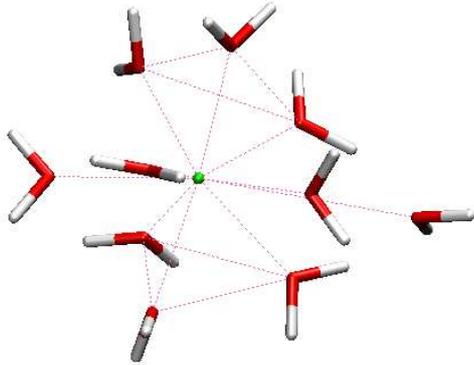
Annexe II Structures des complexes micro-hydratés $[M-(OH_2)_n]^{m+}$; n = 8, 9, 10, 8+1, 8+2, 9+1 des cations lanthanides et actinides

$[M-(OH_2)_n]^{m+}$	Polyèdre
	
n=8	Antiprisme base carrée D_{4d}
$[M-(OH_2)_n]^{m+}$	Polyèdre
	
n=9	Prisme trigonal tricoiffe D_{3h}

Structures des complexes micro-hydratés $[M-(OH_2)_n]^{m+}$; $n = 8, 9, 10, 8+1, 8+2, 9+1$ des cations lanthanides et actinides



**Structures des complexes micro-hydratés $[M-(OH_2)_n]^{m+}$; $n = 8, 9, 10, 8+1, 8+2, 9+1$
des cations lanthanides et actinides**

$[M-(OH_2)_n]^{m+}$	Polyèdre
	
n=8+1	
$[M-(OH_2)_n]^{m+}$	Polyèdre
	
n=9+1	

Annexe III Comparaison des énergies calculées en MP2/6-31+G** et avec le potentiel AMOEBA. Les énergies sont en kcal/mol.

$[\text{La}-(\text{OH}_2)_n]^{3+}$	MP2	AMOEBA	% error
8	-472.05	-463.56	1.80
9	-497.20	-488.23	1.80
10	-512.98	-504.81	1.59
9+1	-525.56	-516.11	1.80
8+2	-530.64	-520.75	1.86
8+1	-501.99	-492.66	1.86

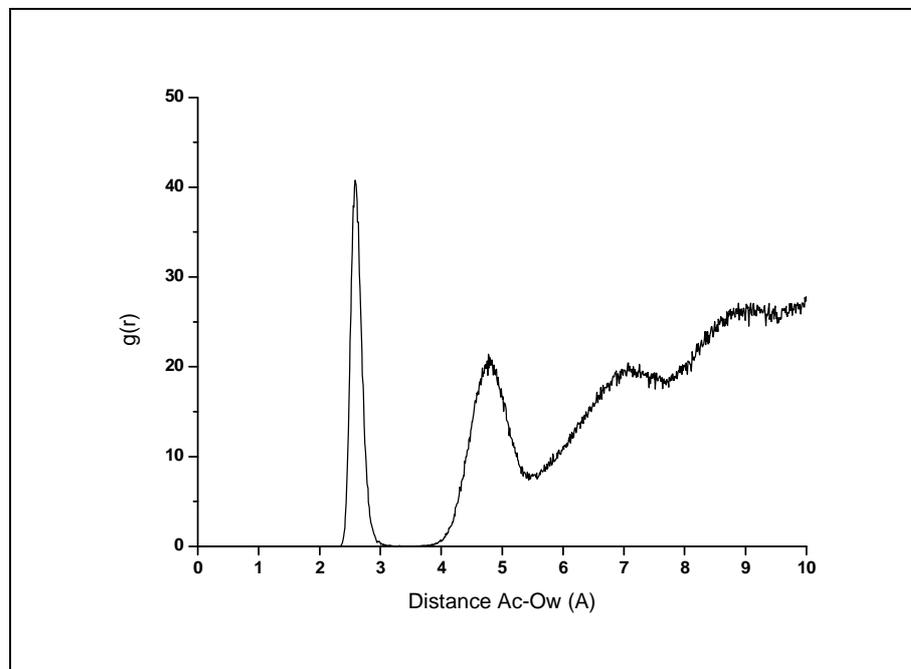
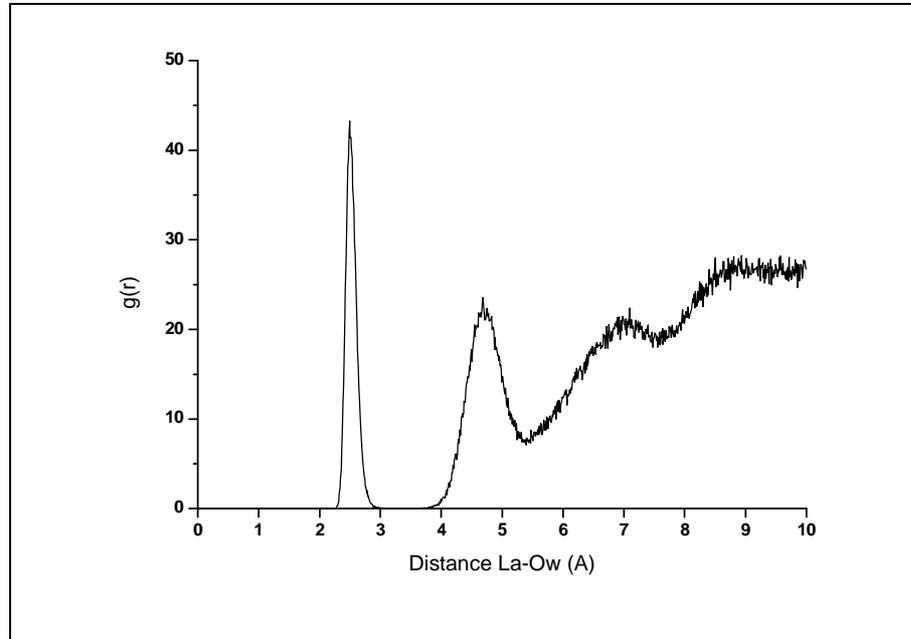
$[\text{Ac}-(\text{OH}_2)_n]^{3+}$	MP2	AMOEBA	% error
8	-436.12	-431.29	1.11
9	-462.83	-456.53	1.36
10	-481.34	-474.90	1.34
9+1	-490.44	-483.88	1.34
8+2	-493.11	-487.50	1.14

Comparaison des énergies calculées en MP2/6-31+G** et avec le potentiel AMOEBA. Les énergies sont en kcal/mol.

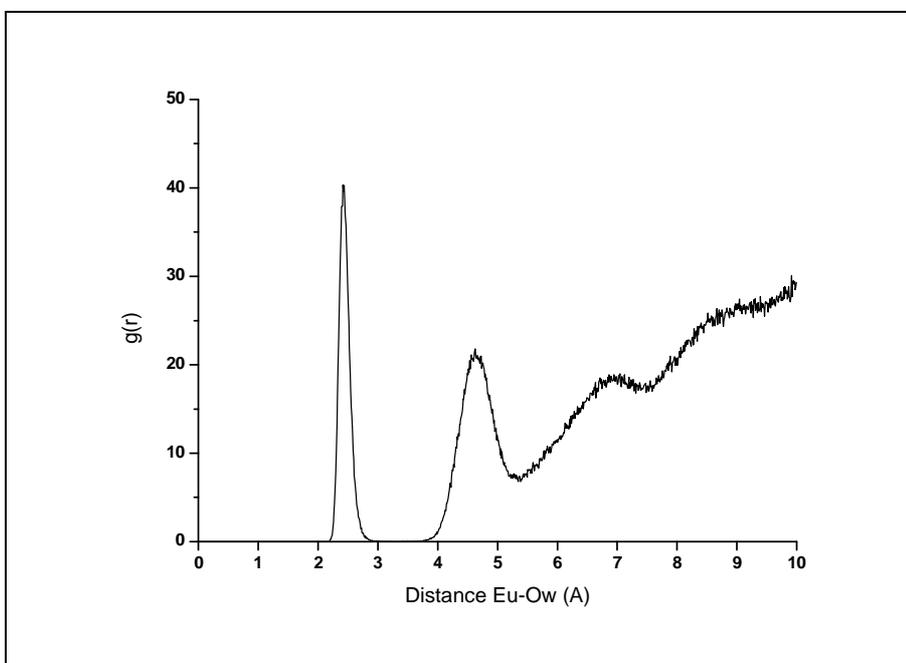
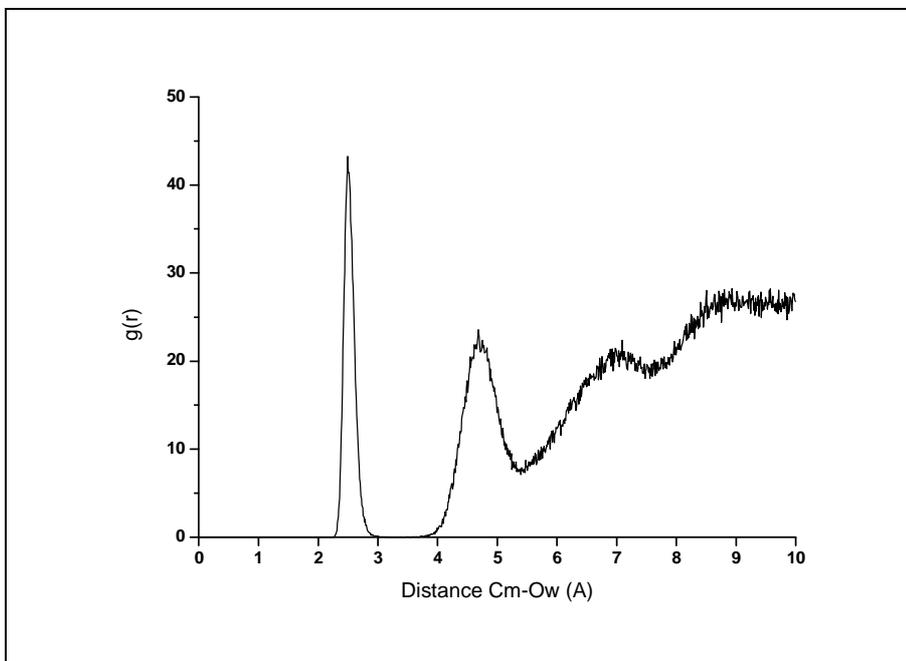
[Cm-(OH₂)_n]³⁺	MP2	AMOEBA	% error
8	-491.53	-496.39	-0.99
9	-514.94	-520.40	-1.06
10	-527.89	-535.03	-1.35
9+1	-541.84	-548.76	-1.28
8+2	-546.71	-554.40	-1.41

[Eu-(OH₂)_n]³⁺	MP2	AMOEBA	% error
8	-502.49	-495.03	1.48
9	-525.48	-518.62	1.31
10	-537.64	-532.83	0.90
8+1	-531.19	-524.65	1.23
8+2	-558.78	-553.14	1.01

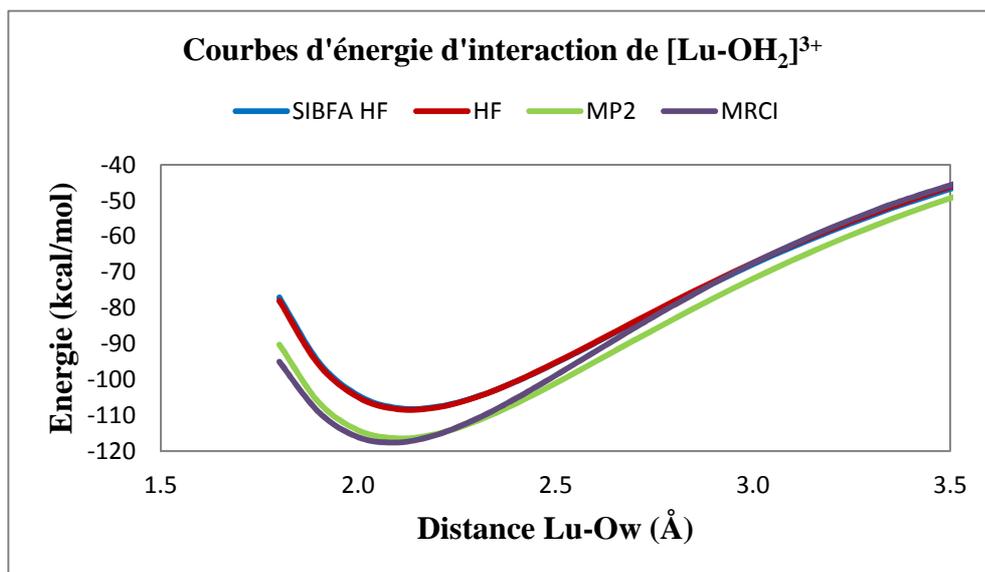
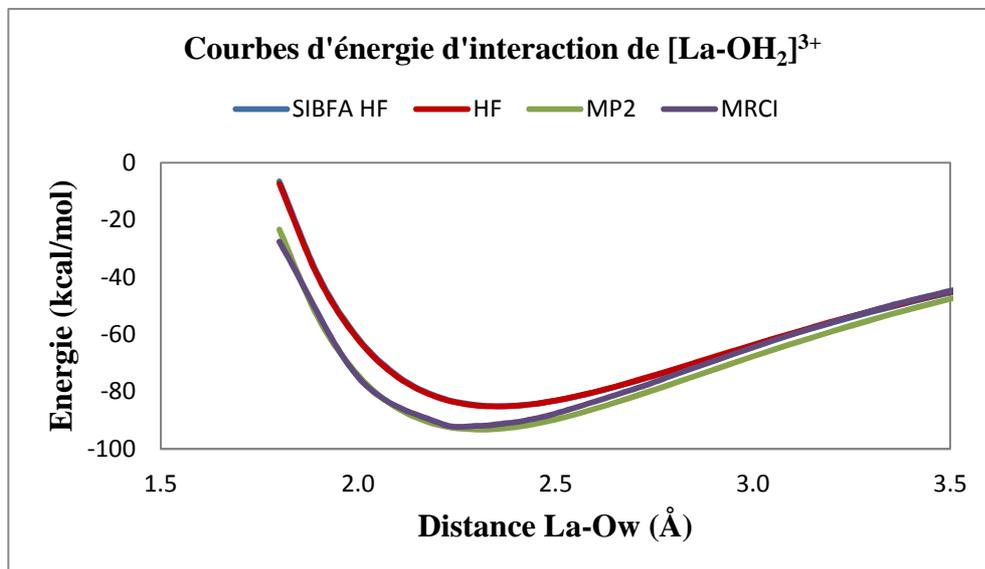
Annexe IV Fonctions de distribution radiale extraites des simulations en conditions périodiques du cation La(III) et Ac(III)



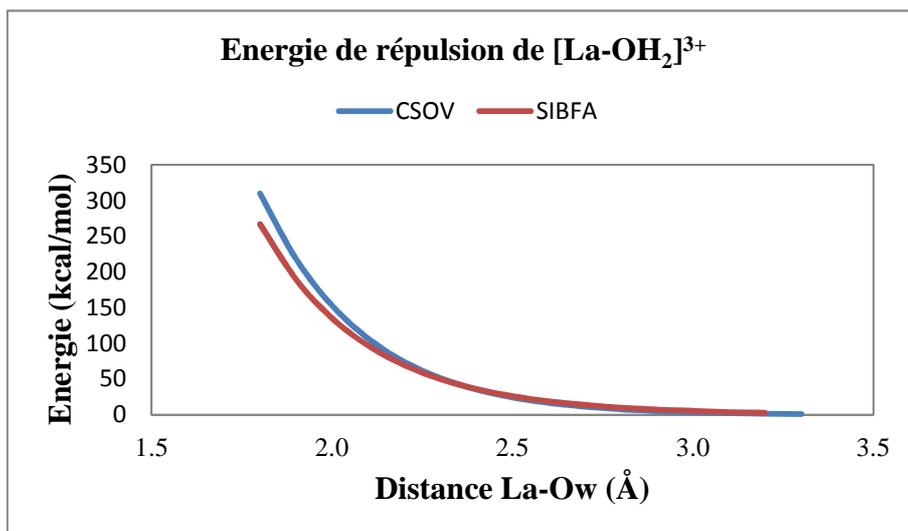
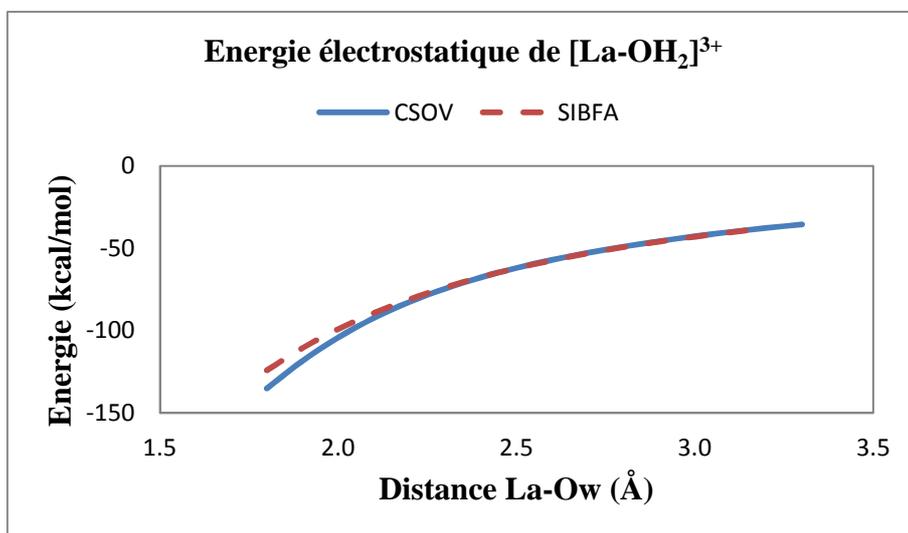
Fonctions de distribution radiale extraites des simulations en conditions périodiques du cation Cm(III) et Eu(III)



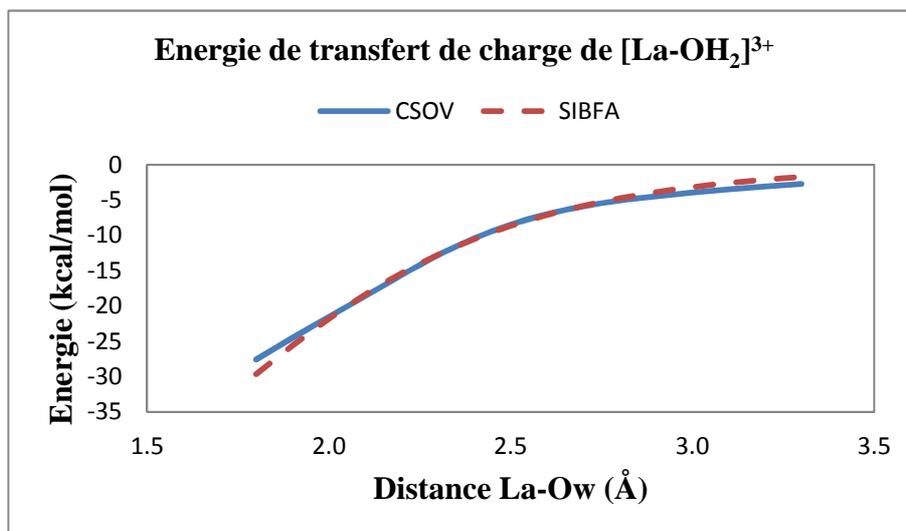
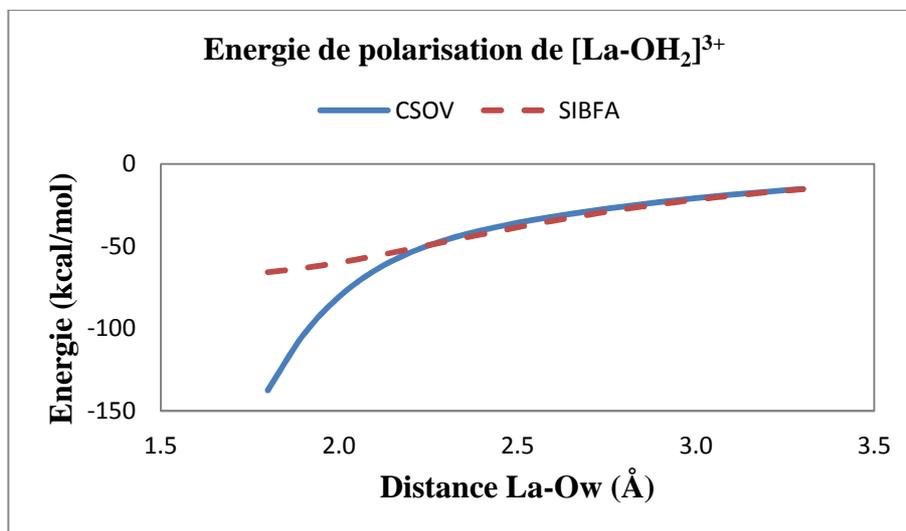
Annexe V Courbes de référence des dimères $[\text{La-OH}_2]^{3+}$ et $[\text{Lu-OH}_2]^{3+}$ pour la paramétrisation de SIBFA



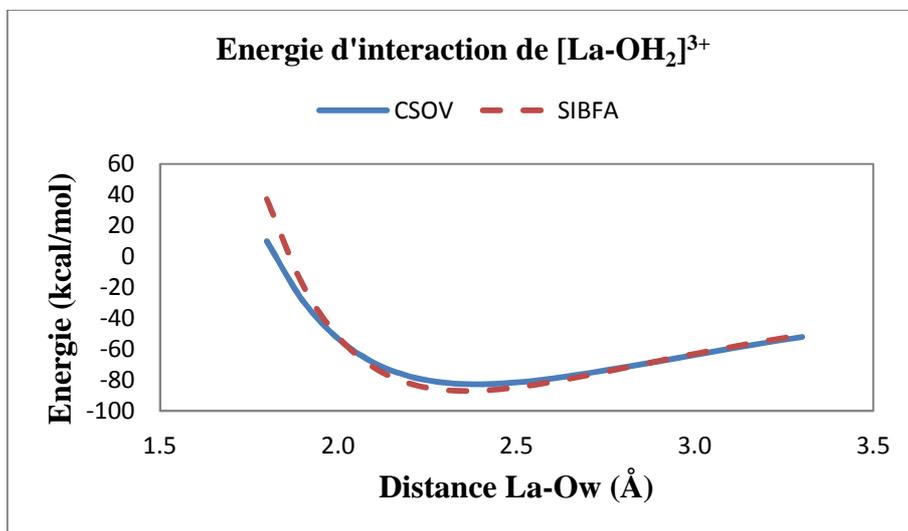
Annexe VI Courbes de référence et paramétrisation des différentes contributions à l'énergie d'interaction pour le potentiel SIBFA et courbe d'énergie d'interaction résultante du dimère $[\text{La-OH}_2]^{3+}$



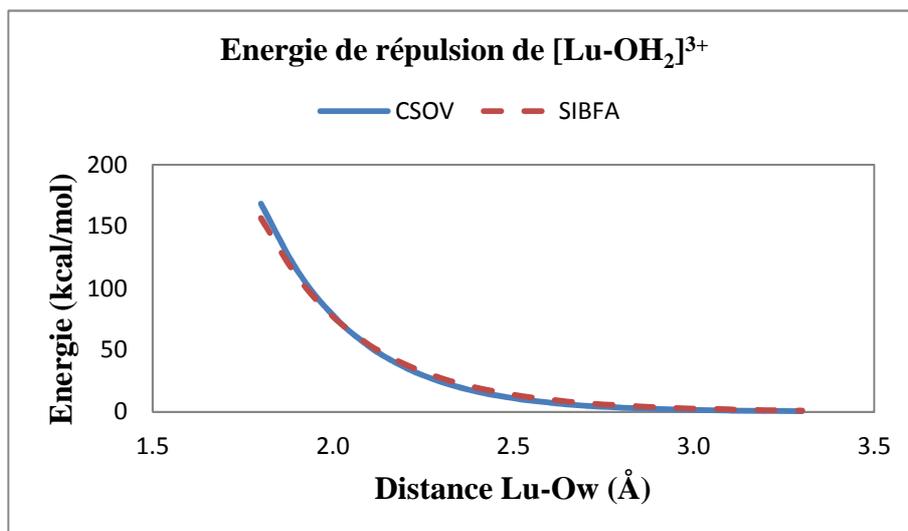
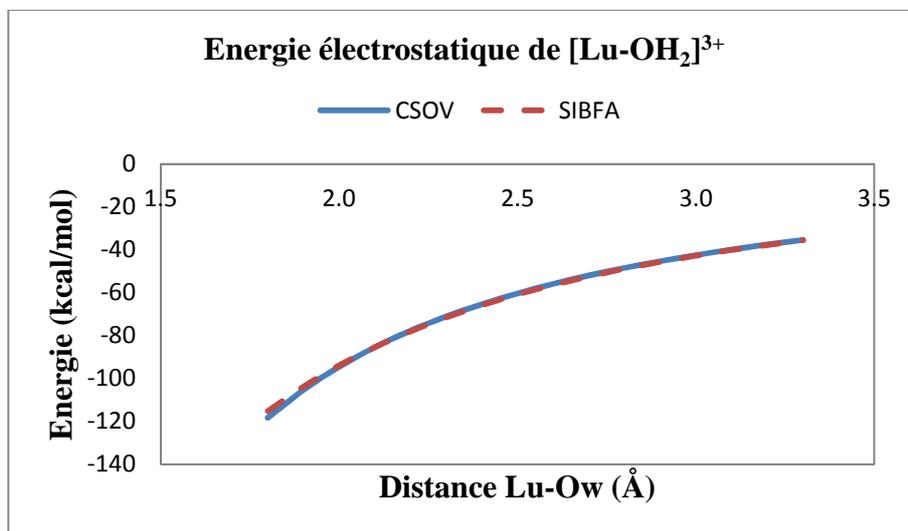
Courbes de référence et paramétrisation des différentes contributions à l'énergie d'interaction pour le potentiel SIBFA et courbe d'énergie d'interaction résultante du dimère $[\text{La-OH}_2]^{3+}$



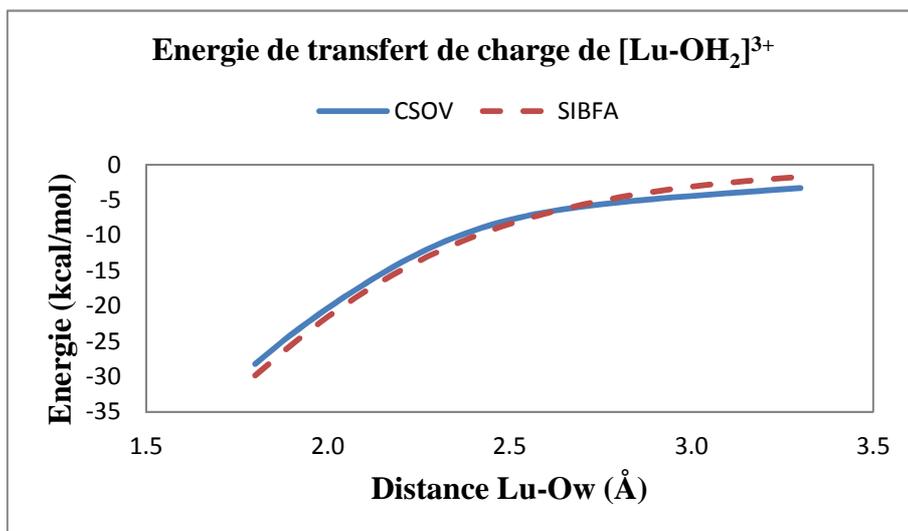
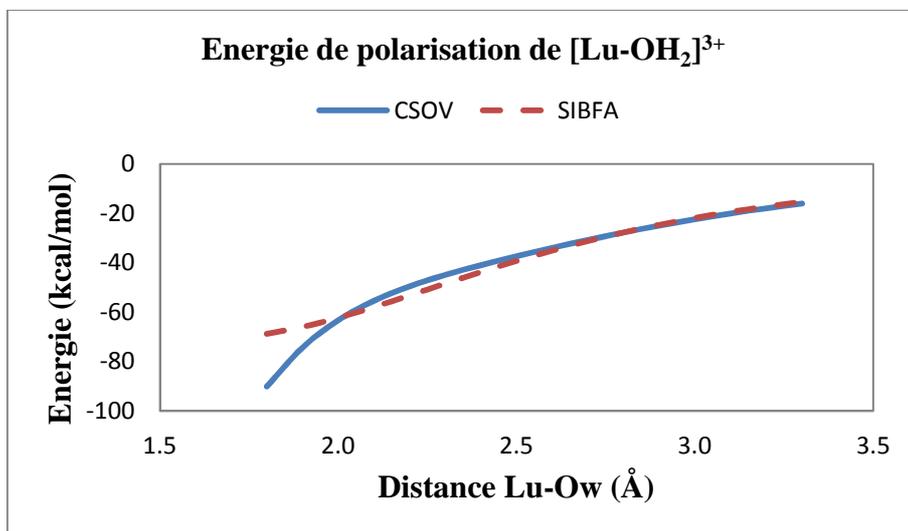
Courbes de référence et paramétrisation des différentes contributions à l'énergie d'interaction pour le potentiel SIBFA et courbe d'énergie d'interaction résultante du dimère $[\text{La-OH}_2]^{3+}$



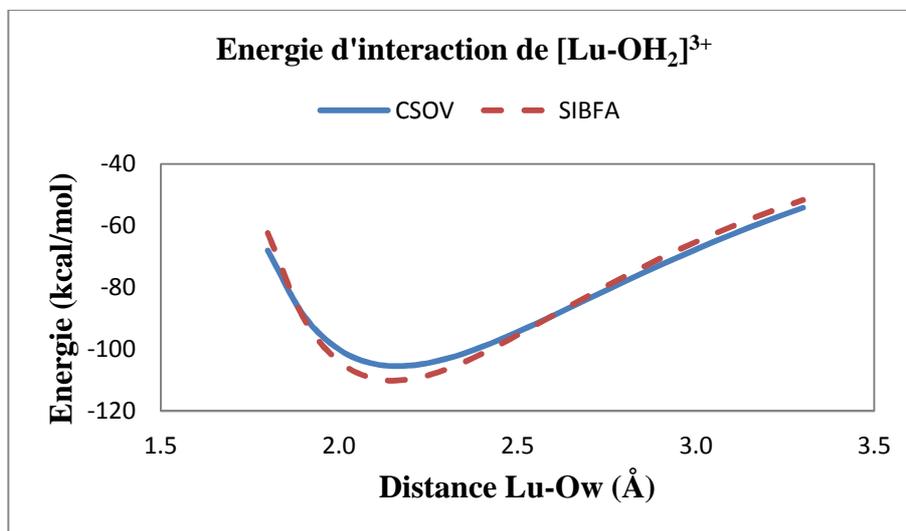
Annexe VII Courbes de référence et paramétrisation des différentes contributions à l'énergie d'interaction pour le potentiel SIBFA et courbe d'énergie d'interaction résultante du dimère $[\text{Lu-OH}_2]^{3+}$



Courbes de référence et paramétrisation des différentes contributions à l'énergie d'interaction pour le potentiel SIBFA et courbe d'énergie d'interaction résultante du dimère $[\text{Lu-OH}_2]^{3+}$



Courbes de référence et paramétrisation des différentes contributions à l'énergie d'interaction pour le potentiel SIBFA et courbe d'énergie d'interaction résultante du dimère $[\text{Lu-OH}_2]^{3+}$



Annexe VIII Analyse de décomposition de l'énergie RVS, comparée aux énergies des différentes contributions calculées avec SIBFA pour les complexes tétraédriques [Th-(OH₂)₄]⁴⁺, [La-(OH₂)₄]³⁺ et [Lu-(OH₂)₄]³⁺ en fonction de la distance M-O_w. Toutes les valeurs sont en kcal/mol.

d(Th-O_w)		E_{mtp*}	E_{rep}	E_{pol}	E_{ct}	E_{int}
2.20Å	RVS	-368.72	228.69	-290.43	-85.82	-470.83
	SIBFA	-365.21	239.76	-311.29	-63.89	-468.75
2.30Å	RVS	-340.22	158.28	-256.97	-72.48	-472.70
	SIBFA	-337.22	172.76	-284.29	-54.05	-476.75
2.40Å	RVS	-314.82	109.17	-230.58	-61.69	-464.64
	SIBFA	-312.31	124.81	-256.92	-45.61	-468.96

Analyse de décomposition de l'énergie RVS, comparée aux énergies des différentes contributions calculées avec SIBFA pour les complexes tétraédriques [Th-(OH₂)₄]⁴⁺, [La-(OH₂)₄]³⁺ et [Lu-(OH₂)₄]³⁺ en fonction de la distance M-O_w. Toutes les valeurs sont en kcal/mol.

d(La-O_w)		E_{mtp*}	E_{rep}	E_{pol}	E_{ct}	E_{int}
2.30Å	RVS	-288.69	204.79	-156.96	-49.36	-268.82
	SIBFA	-286.99	201.16	-160.40	-35.36	-264.97
2.40Å	RVS	-262.40	141.46	-137.43	-38.98	-279.84
	SIBFA	-262.70	145.37	-146.98	-29.71	-280.42
2.50Å	RVS	-240.17	97.33	-122.21	-30.81	-281.57
	SIBFA	-241.57	105.34	-133.59	-24.85	-283.59

d(Lu-O_w)		E_{mtp*}	E_{rep}	E_{pol}	E_{ct}	E_{int}
2.20Å	RVS	-301.25	142.78	-169.66	-50.81	-352.25
	SIBFA	-302.81	153.49	-180.66	-38.40	-347.41
2.30Å	RVS	-275.67	96.34	-154.22	-40.39	-351.55
	SIBFA	-277.59	108.77	-166.25	-32.40	-350.27
2.40Å	RVS	-253.53	64.84	-141.13	-32.46	-343.31
	SIBFA	-255.51	77.32	-151.49	-27.20	-342.88

Annexe IX Analyse de décomposition de l'énergie Kitauro-Morokuma (KM), comparée aux énergies des différentes contributions calculées avec SIBFA pour les complexes octaédriques [Th-(OH₂)₆]⁴⁺, [La-(OH₂)₆]³⁺ et [Lu-(OH₂)₆]³⁺ en fonction de la distance M-O_w. Toutes les valeurs sont en kcal/mol.

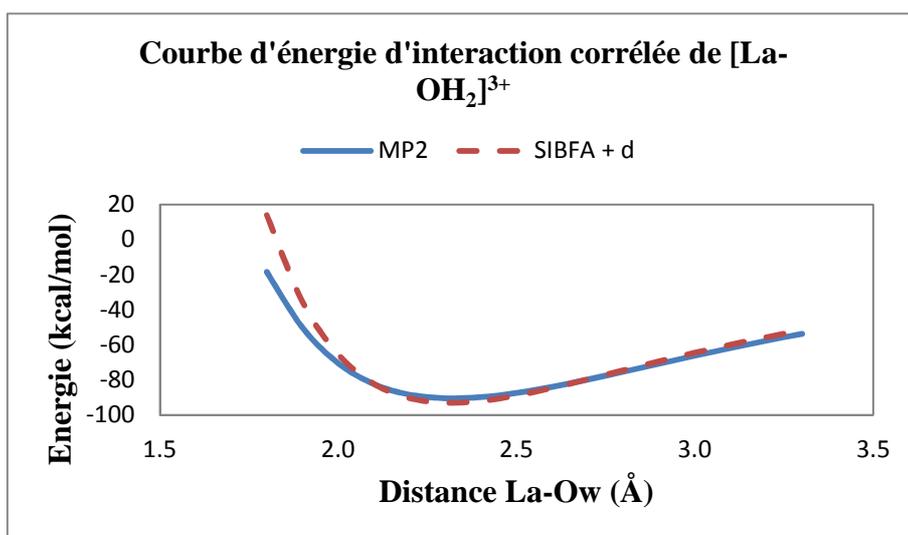
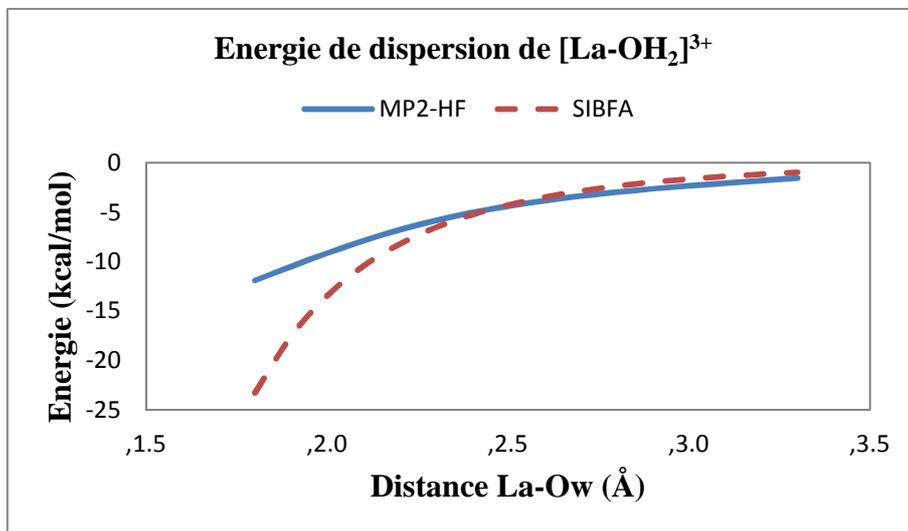
d(Th-O_w)		E_{mtp*}	E_{rep}	E1	E2	E_{int}
2.20Å	KM	-589.17	494.81	-94.36	-456.51	-550.87
	SIBFA	-593.35	523.24	-70.11	-441.43	-511.54
2.30Å	KM	-541.48	343.48	-198.00	-395.85	-593.85
	SIBFA	-544.49	374.75	-169.74	-414.29	-584.03
2.40Å	KM	-499.12	237.64	-261.48	-349.85	-611.33
	SIBFA	-501.69	269.31	-232.38	-383.40	-615.78
2.50Å	KM	-461.56	163.88	-297.68	-313.53	-611.21
	SIBFA	-463.95	194.11	-269.84	-350.76	-620.60

Analyse de décomposition de l'énergie Kitaura-Morokuma (KM), comparée aux énergies des différentes contributions calculées avec SIBFA pour les complexes octaédriques $[\text{Th}-(\text{OH}_2)_6]^{4+}$, $[\text{La}-(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ et $[\text{Lu}-(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ en fonction de la distance M-O_w. Toutes les valeurs sont en kcal/mol.

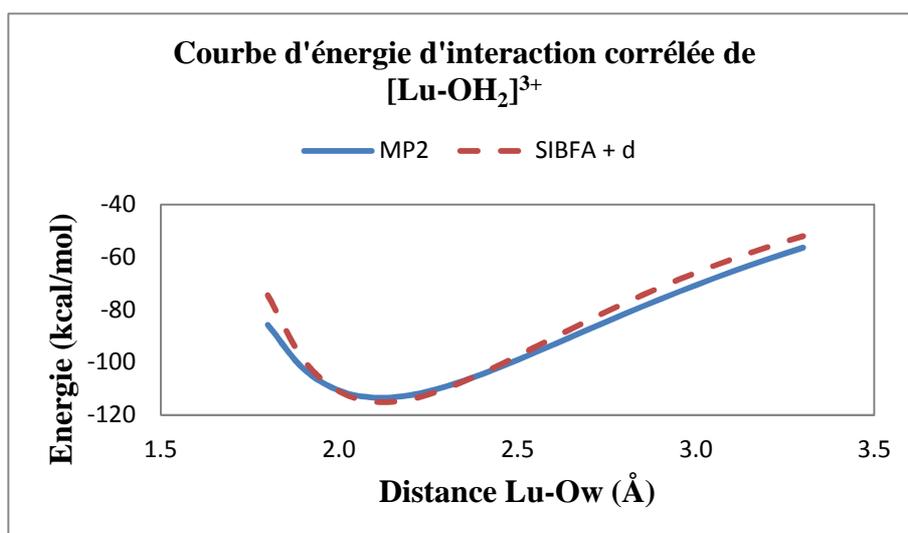
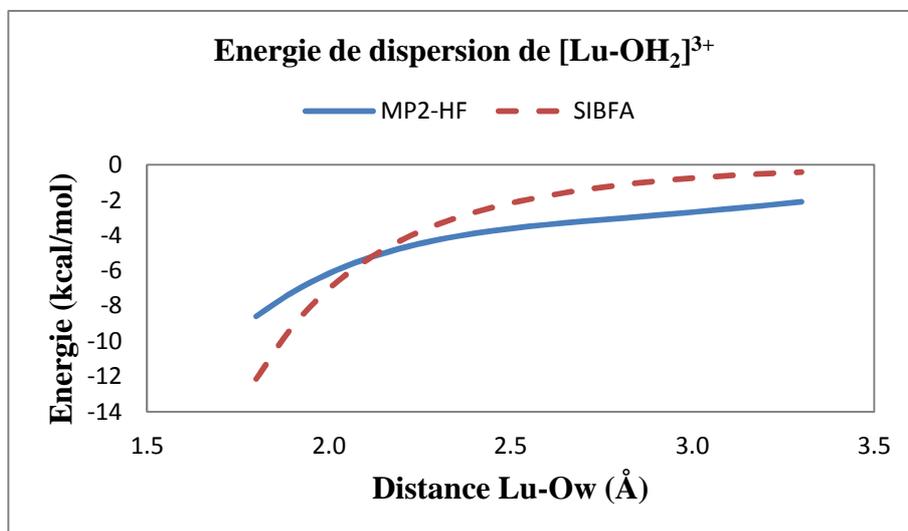
d(La-O _w)		E _{mtp} *	E _{rep}	E1	E2	E _{int}
2.20Å	KM	-468.72	441.45	-27.27	-250.46	-277.73
	SIBFA	-466.10	426.13	-39.97	-221.81	-261.78
2.30Å	KM	-422.00	305.48	-116.52	-214.02	-330.54
	SIBFA	-423.02	305.95	-117.07	-207.97	-325.04
2.40Å	KM	-383.21	210.75	-172.46	-186.34	-358.80
	SIBFA	-386.27	220.44	-165.82	-192.75	-358.57
2.50Å	KM	-350.58	144.96	-205.62	-164.69	-370.31
	SIBFA	-354.59	159.33	-195.26	-176.95	-372.21

d(Lu-O _w)		E _{mtp} *	E _{rep}	E1	E2	E _{int}
2.20Å	KM	-440.21	217.34	-222.87	-225.47	-448.34
	SIBFA	-448.35	239.71	-208.64	-225.20	-433.83
2.30Å	KM	-402.22	146.49	-255.73	-201.66	-457.39
	SIBFA	-409.53	168.88	-240.64	-210.51	-451.16
2.40Å	KM	-369.65	98.49	-271.16	-182.26	-453.42
	SIBFA	-376.00	119.44	-256.56	-194.56	-451.12
2.50Å	KM	-341.39	66.06	-275.33	-165.89	-441.22
	SIBFA	-346.78	84.76	-262.03	-178.13	-440.16

Annexe X Courbe de la composante E_{disp} et de l'énergie d'interaction SIBFA+d des dimères $[\text{La-OH}_2]^{3+}$ et $[\text{Lu-OH}_2]^{3+}$



Courbe de la composante E_{disp} et de l'énergie d'interaction SIBFA+d des dimères $[\text{La-OH}_2]^{3+}$ et $[\text{Lu-OH}_2]^{3+}$



Partie C.

Analyses topologiques de complexes d'éléments-f

"C'est véritablement utile puisque c'est joli"

Antoine de Saint-Exupéry dans Le Petit Prince

Table des Matières

C. ANALYSES TOPOLOGIQUES DE COMPLEXES D'ELEMENTS-F	219
1. L'analyse topologique ELF	223
a. Valence et subvalence	223
b. La démarche.....	225
c. Complexes micro hydratés de Gadolinium.....	226
d. $[\text{Gd}(\text{L})]^{3+}$: des systèmes modèles	229
2. Visualisation des interactions non covalentes	239
3. Application des outils d'analyse topologique ELF et NCI au Prohance®.....	245
a. Le Gadolinium et l'Imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire (IRM)	245
b. L'approche topologique	247
c. Analyse topologique couplée ELF/NCI du Prohance®	249
4. Bilan	255

Liste des Figures	257
Liste des Tableaux.....	259
Liste des Annexes	261
Bibliographie.....	263

C. ANALYSES TOPOLOGIQUES DE COMPLEXES D'ELEMENTS-F

L'analyse de la fonction de localisation électronique (*Electron Localization Function*, ELF) est un outil aussi bien quantitatif que qualitatif pour l'étude de la nature des liaisons chimiques.

L'analyse topologique de la fonction permet en effet de retrouver les zones de fort appariement électronique telles que les liaisons covalentes, les paires libres ou les bassins atomiques de cœur. Cet outil permet donc d'analyser (probabilité de présence de doublets électroniques), de caractériser (nature des domaines de localisation associés à ces paires d'électrons) et d'interpréter les différentes interactions présentes dans un système.

Plus particulièrement, l'analyse topologique de la fonction ELF est une approche adaptée à l'étude de systèmes organométalliques dans lesquelles les interactions sont influencées par les propriétés physico-chimiques de cations métalliques. En effet, des études récentes sur une variété de cations (alcalin, alcalino-terreux, de transition et même que des métaux nobles) ont montré que chaque cation présentait une signature topologique particulière en fonction de son environnement. Cette signature est donc représentative des interactions du cation et de leur nature.

Ainsi, dans le cadre de différents programmes de recherche sur la sélectivité métallique dans les systèmes biologiques, cette caractéristique a été reliée à la spécificité du cation dans l'activité biologique dans laquelle ils étaient impliqués¹.

Par analogie, étant donné le caractère sélectif de certains ligands vis-à-vis de cations lanthanides ou d'actinides dans le cadre de l'extraction ou la décorporation, l'analyse topologique ELF était pressentie pour expliquer, voire prévoir cette affinité. En effet, la nature des interactions entre les agents complexant et les cations pourrait être investiguée et rationalisée par une signature topologique à la manière des études citées.

Par exemple, une étude topologique avait été envisagée pour les complexes de Gadolinium utilisés comme agent de contraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM), tels que le Prohance®. La nature des interactions entre le cation paramagnétique, le ligand et les molécules d'eau de son environnement immédiat étant étroitement liée au mécanisme de fonctionnement de tels agents de contraste il est important de pouvoir les caractériser. Cette étude a donc été la première application d'une analyse topologique de la fonction de localisation électronique d'un complexe d'élément-f.

Par ailleurs, le développement de l'index NCI (pour *Non Covalent Interactions*) a apporté une approche complémentaire à ELF pour la caractérisation des interactions non covalente en jeu dans les systèmes d'éléments-f.

Ces deux méthodes d'analyse topologique ont été présentées dans la partie METHODES DE CHIMIE THEORIQUE.

1. L'analyse topologique ELF	223
a. Valence et subvalence	223
b. La démarche.....	225
<i>Méthodologie</i>	225
<i>Conditions de calcul</i>	225
c. Complexes micro hydratés de Gadolinium.....	226
d. $[\text{Gd}(\text{L})]^{3+}$: des systèmes modèles	229
<i>L = CH₃OH, HCOH, HCOOH, HCOO⁻</i>	229
<i>L = NH₃, HCN, pyridine</i>	233
<i>Une nouvelle notion : les cations « pseudo-mous »</i>	236

1. L'analyse topologique ELF

a. Valence et subvalence

L'analyse de la fonction de localisation électronique permet de déterminer les zones de probabilité maximale d'appariement d'électrons et de les découper en domaines appelés bassins, soit de cœur, ou de valence (paires libres ou liaisons). La visualisation de ces bassins montre des structures qui s'apparentent fortement à celles de Lewis, bien connues des chimistes².

Les bassins ELF sont donc caractéristiques des liaisons covalentes s'ils sont situés entre deux atomes, ou deux fragments et ceux localisés sur un unique atome s'apparentent aux paires libres. Aussi, dans le cas de cations métalliques seul un bassin de cœur sphérique devrait être présent sur le centre atomique. En effet dans le cadre de l'analyse topologique ELF, les bassins du cation sont généralement de nature monosynaptique.

Cependant, au cours des études menées, différents profils topologiques ont été observés pour différents cations métalliques : dans le cas de certains des cations complexés à un ligand (aussi bien neutre qu'anionique), le bassin de cœur du métal se scinde en plusieurs bassins spatialement délocalisés et de taille réduite. Ceux-ci présentent des formes et des orientations qui varient en fonction de l'environnement immédiat.

Ainsi, « l'éclatement » de la couche externe d'un élément métallique en plusieurs bassins et la redistribution des électrons de cette couche dans les bassins va introduire une nouvelle notion : celle de subvalence.

Ce phénomène de division des bassins électroniques des métaux a été attribué à la polarisation du cation par le champ de ligands, ainsi qu'au transfert de charge correspondant aux interactions dans lesquelles le cation est impliqué : la donation ou la rétro donation. De ce point de vue, l'analyse ELF peut alors être reliée en partie à l'analyse de décomposition de l'énergie d'interaction.

Par ailleurs, l'étude quasi systématique d'une variété de cations a démontré que la topologie des bassins de cœur et de subvalence pouvait être associée au caractère "dur" ou "mou" du cation, qui renvoie au sens de la théorie HSAB de Pearson³, « Hard and Soft Acids and Bases ».

En effet, un cation "dur" possède un unique bassin de cœur, sphérique et entier. En général ce type de cation est impliqué dans des interactions fortement électrostatiques de type « charge ponctuelle ». Dans le cadre d'une analyse de l'énergie d'interaction, les contributions du premier ordre devront donc être les plus importantes.

A l'inverse un cation "mou" verra son bassin de cœur séparé en plusieurs bassins de subvalence en fonction du ou des ligands auxquels il est complexé. Les interactions entre le cation et son environnement tendront vers des liaisons plutôt covalentes car la formation de bassins de subvalence est induite par la polarisation de la densité électronique du cation et les interactions entre les orbitales du métal et du ligand (donation/rétro donation). Les deux contributions d'énergie de polarisation et de transfert de charge à l'énergie d'interaction prédomineraient dans un tel système.

Aussi, notons la définition de cations "pseudo durs" dont le bassin de cœur se divise, mais en un nombre fini de bassins de subvalence, et ce indépendamment de son environnement.

b. La démarche

Méthodologie

L'analyse topologique des éléments-f a été réalisée de manière quasi-systématique sur les aqua-ions de lanthanides et d'actinides, soit le système modèle $[M-OH_2]^{m+}$. Ceci a permis de maintenir un fil conducteur entre les différentes parties qui constituent cette thèse.

Parallèlement, une étude plus poussée a été menée sur le cation Gadolinium. Tout d'abord, les complexes micro hydratés $[Gd-(OH_2)_n]^{3+}$ ($n = 1$ à 8) ont été envisagés. Ensuite, d'autres systèmes modèles du Gadolinium complexé à plusieurs petits ligands organiques ont été considérés. Enfin, l'agent de contraste lui-même, le Prochance® a été étudié.

Conditions de calcul

Toutes les structures ont été optimisées grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride PBE⁴. Le pseudo potentiel quasi relativiste petit cœur de Dolg a été utilisé pour le cation Gadolinium et la base 6-311+G** sur les atomes des ligands. Ces calculs ayant été réalisés parallèlement à l'étude topologique de l'agent de contraste au Gadolinium, les mêmes conditions de calcul ont été retenues. Celles-ci seront justifiées en **section 3**.

Notons que l'utilisation de la DFT a permis de traiter des systèmes de grandes tailles et dans ce contexte, l'analyse topologique ELF a été abordée comme un outil plus qualitatif que quantitatif.

Les mêmes structures ont été utilisées pour les analyses topologiques ELF et NCI. Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel GAUSSIAN03⁵. Les analyses ELF sont effectuées avec le logiciel TOPMOD09⁶ et les analyses NCI avec NCILOT⁷.

c. Complexes micro hydratés de Gadolinium

L'analyse topologique de la fonction de localisation électronique des complexes micro-hydratés de Gadolinium a été menée sur des structures préalablement optimisées dans les conditions stipulées ci-dessus.

Dans un premier temps, l'aqua-ion $[\text{Gd-OH}_2]^{3+}$ a été étudié et son profil topologique est donné en **Figure 1**.

L'analyse topologique de la fonction ELF met alors en évidence deux faits : d'une part le bassin de cœur du cation Gadolinium perd sa sphéricité et se divise en bassins de subvalence. D'autre part, ces bassins se répartissent le plus loin possible des paires libres de l'oxygène.

Les bassins de subvalence n'étant pas situés entre le métal et le ligand le long de l'axe de liaison O-Gd, ils ne sont pas représentatifs d'une liaison covalente. Le cation Gd(III) n'est donc pas impliqué dans des interactions de nature ionique, en accord avec des travaux théoriques précédents⁸.

Par contre, bien que l'absence de bassin de covalence indique que les interactions entre le Gadolinium et l'eau soient de nature électrostatique, l'apparition de bassins de subvalence confère un caractère "mou" au cation Gd(III).

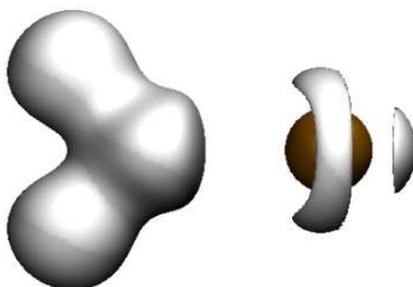


Figure 1 Analyse topologique de l'aqua-ion $[\text{Gd-OH}_2]^{3+}$

Dans un second temps, l'analyse topologique a été menée sur les complexes microhydratés $[\text{Gd}-(\text{OH}_2)_n]^{3+}$; $n = 2, 3, 4, 5, 6$ et 8 , dont les profils sont donnés en **Figure 2**. Les observations suivantes sont faites à partir des différentes figures :

- Le cation Gd^{3+} se comporte comme un cation "mou" en éclatant son bassin de cœur en bassins de subvalence.

- Les interactions entre le cation et les molécules d'eau semblent cependant être de nature électrostatique car, contrairement à des bassins covalents placés entre deux atomes, ici Gd et O, ceux-ci se positionnent hors des axes directs de liaison Gd-O_w.

- Le nombre et l'orientation des bassins de subvalence varient en fonction du nombre de ligands coordonnés au cation. Il s'agit d'une redistribution quasi symétrique de la densité de charge dans l'espace autour du centre métallique.

- La population électronique intégrée dans la totalité des bassins de subvalence ($\text{Pop}_{\text{subvalence}}$ dans le **Tableau 1**) semble être constante, de même que le faible transfert de charge du ligand vers le métal L'évolution non linéaire de la population totale ($\text{Pop}_{\text{total}}$) en fonction du nombre de molécules d'eau du système montre les effets anti-coopératifs du transfert de charge.

$[\text{Gd}-(\text{OH}_2)_n]^{3+}$	$\text{Pop}_{\text{cœur}}$	$\text{Pop}_{\text{subvalence}}$	$\text{Pop}_{\text{total}}$
1	22.99	10.30	33.29
2	22.59	10.71	33.30
3	23.10	10.30	33.40
4	22.25	11.19	33.44
5	22.36	10.91	33.27
6	22.44	10.91	33.35

Tableau 1 Population des bassins du cation Gd^{3+} dans les complexes microhydratés $[\text{Gd}-(\text{OH}_2)_n]^{3+}$

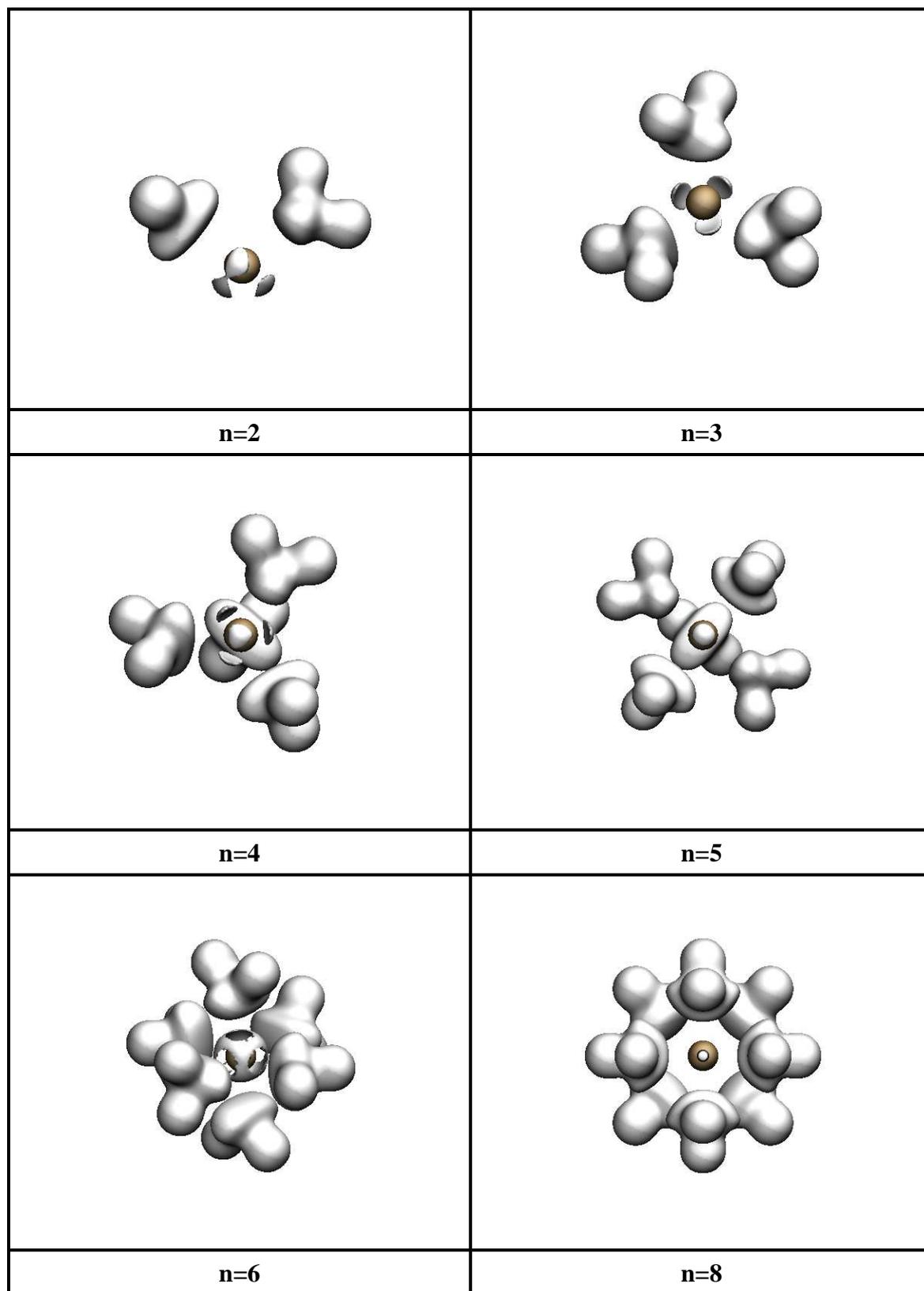


Figure 2 Analyse topologique ELF des complexes micro-hydratés $[\text{Gd}-(\text{OH}_2)_n]^{3+}$

d. [Gd-(L)]³⁺ : des systèmes modèles

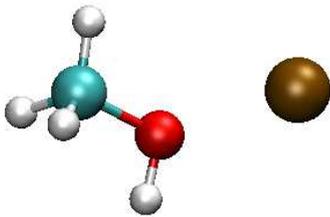
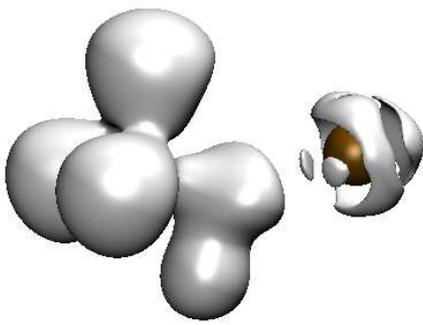
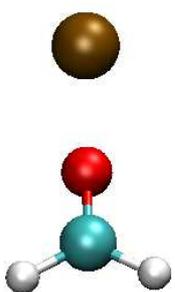
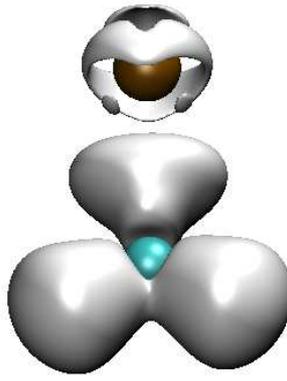
L'étude des complexes micro-hydratés de taille croissante a permis de mettre de évidence l'influence de l'environnement immédiat du cation sur sa topologie.

Une deuxième approche serait de modifier cet environnement en faisant varier, non plus le nombre de ligands mais sa nature. Un certain nombre de ligands modèles (molécules organiques neutres ou chargées, ions halogénures) ont donc été sélectionnés. L'atome donneur a aussi été modifié afin de prendre en compte des ligands classés "durs" ou "mous" dans la théorie «Hard and Soft Acids and Bases».



La **Figure 3** montre l'analyse topologique de petits complexes de Gadolinium(III) dans lesquels celui-ci est coordiné à un atome d'oxygène, respectivement une molécule d'éthanol (CH₃OH), le méthanal (HCOH), l'acide formique (HCOOH) ainsi que l'ion formate (HCOO⁻).

Une fois de plus, le profil topologique du cation évolue en fonction du ligand même si l'atome donneur reste le même. Cependant, bien que le nombre de bassins de subvalence varie d'un système à l'autre, ils sont tous orientés spatialement de manière à ne pas se trouver sur les axes de liaison Gd-O ou encore en face des paires libres de l'Oxygène. Ce ne sont donc pas de bassins de covalence situés entre deux atomes et dont l'ordre synaptique serait de deux et par conséquent, les interactions entre le cation Gd(III) et ses ligands sont de nature électrostatique.

	
$[\text{Gd-OHCH}_3]^{3+}$	$[\text{Gd-OHCH}_3]^{3+}$
	
$[\text{Gd-HCOH}]^{3+}$	$[\text{Gd-HCOH}]^{3+}$

Analyse topologique de complexes de Gadolinium coordonnés à des ligands donneurs d'oxygène

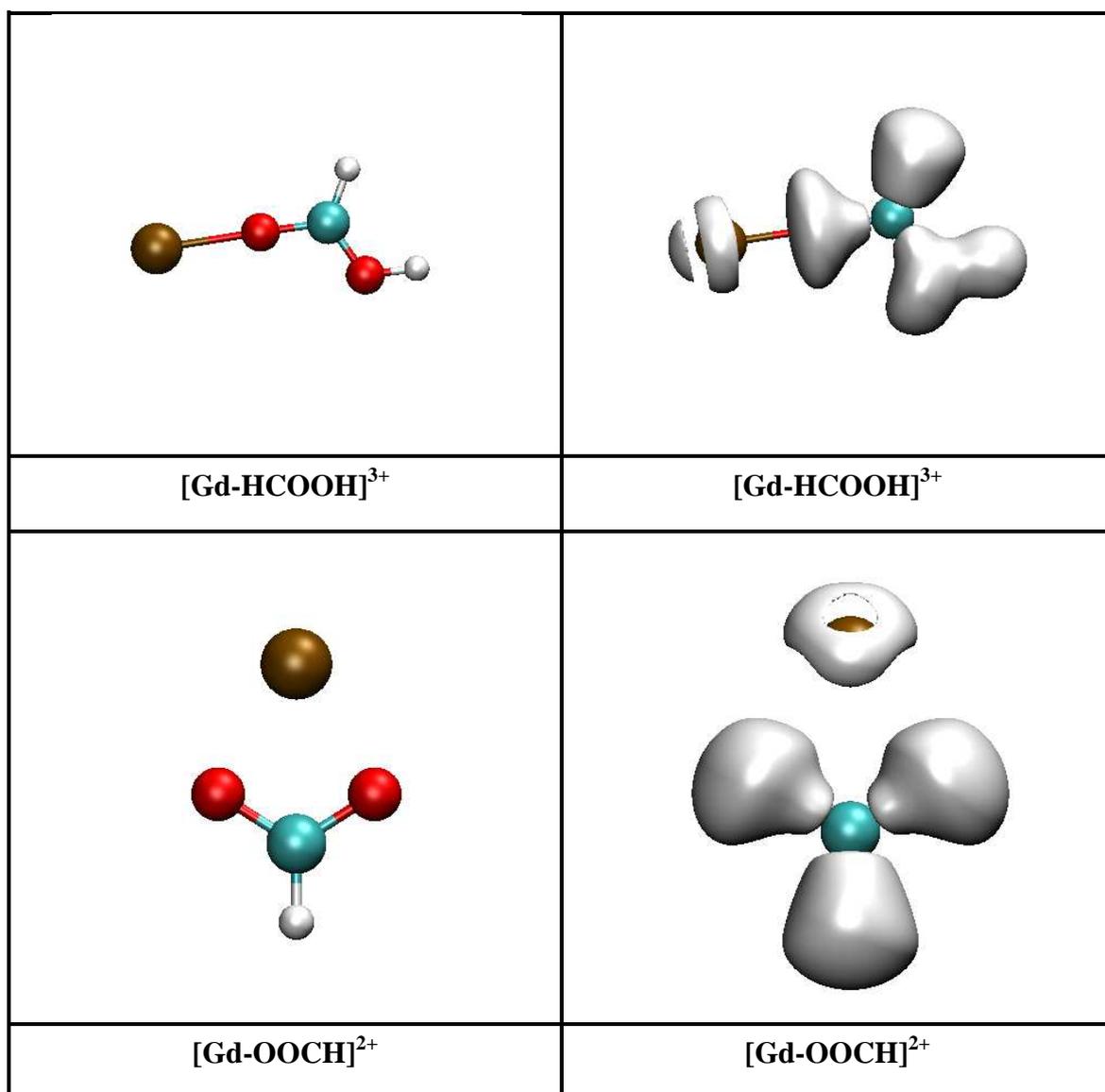


Figure 3 Analyse topologique de complexes de Gadolinium coordonnés à des ligands donneurs d'oxygène

Par ailleurs, le **Tableau 2** montre encore une fois que la population électronique intégrée sur la totalité des bassins de subvalence était constante et de même ordre que dans les complexes micro-hydratés du Gadolinium(III).

$[\text{Gd-L}]^{3+}$	Pop_{cœur}	Pop_{subvalence}	Pop_{total}
CH ₃ OH	22.79	10.53	33.32
HCOH	22.78	10.69	33.47
HCOOH,	22.77	10.62	33.39
HCOO ⁻	22.79	10.77	33.56
NH ₃	22.80	10.51	33.31
HCN	22.92	10.37	33.29
Pyr	23.01	10.67	33.68

Tableau 2 Population des bassins du cation Gd³⁺ dans les complexes [Gd-L]³⁺

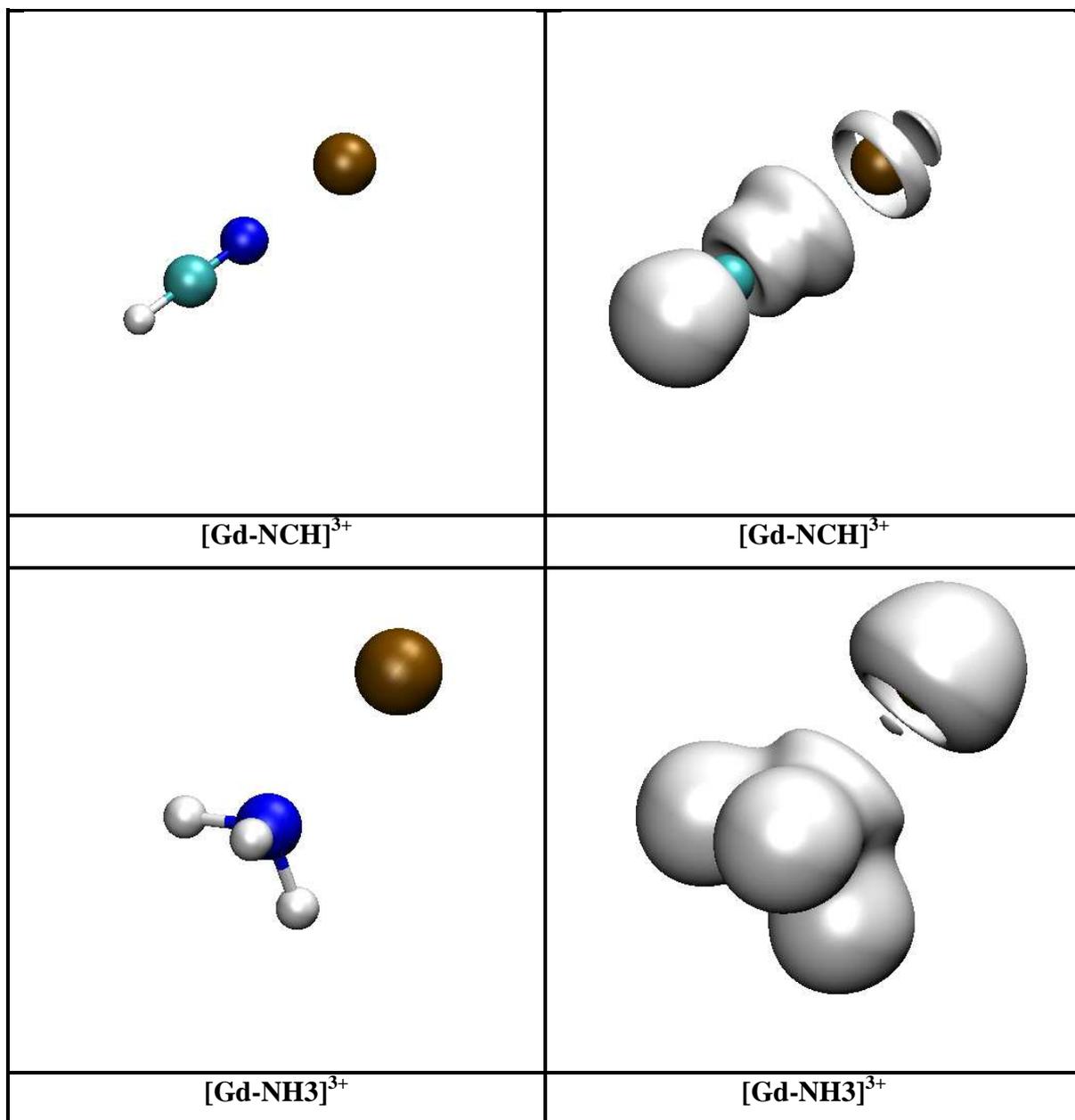
$L = \text{NH}_3, \text{HCN}, \text{pyridine}$

La **Figure 4** montre l'analyse topologique de petits complexes de Gadolinium(III) dans lesquels celui-ci est coordonné à un atome d'azote, respectivement dans une molécule d'ammoniac (NH_3), le cyanure d'hydrogène (HCN), ainsi que la pyridine qui est un composé cyclique.

L'analyse topologique ELF montre une fois de plus la séparation du bassin de cœur en bassins de subvalence spatialement délocalisés. Ceux-ci sont en effet répartis dans l'hémisphère du cation Gd^{3+} opposée à la paire libre de l'azote. Cette redistribution ressemble à celle observée dans le cas des ligands oxygénés.

Cependant, un bassin de subvalence apparaît entre le cation et son ligand c.à.d. le long de l'axe de liaison Gd-N dans les complexes $[\text{Gd-NH}_3]^{3+}$ et $[\text{Gd-pyr}]^{3+}$. Bien que n'étant pas d'ordre synaptique deux caractéristique des liaisons covalentes, la présence de ce bassin indique néanmoins un caractère plus covalent de la liaison Gd-N que de la liaison Gd-O.

Il est intéressant par ailleurs de noter que l'énergie d'interaction du dimère $[\text{Gd-NH}_3]^{3+}$ est supérieure à celle du dimère $[\text{Gd-OH}_2]^{3+}$ d'environ 15kcal/mol – à nombre d'électrons équivalent dans le système. Cette stabilisation suggère que la liaison Gd-N est beaucoup plus forte que la liaison Gd-O, d'autant que l'énergie des ligands, $E(\text{H}_2\text{O}) \approx -76$ kcal/mol alors que $E(\text{NH}_3) \approx -56$ kcal/mol, montre la plus grande stabilité du fragment H_2O .



Analyse topologique de ELF complexes de Gadolinium coordonnés à des ligands azotés

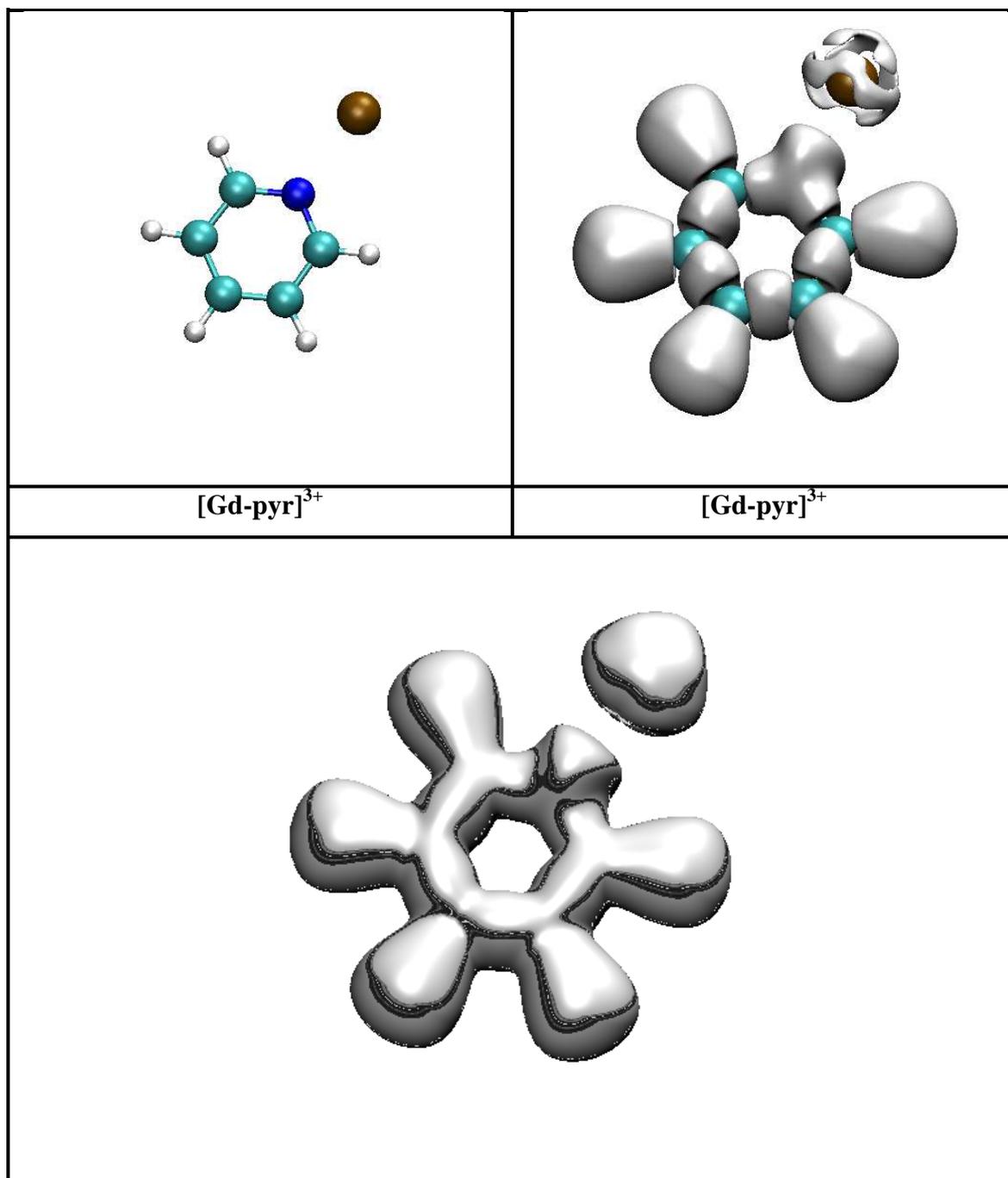


Figure 4 Analyse topologique ELF de complexes de Gadolinium coordonnés à des ligands azotés

Une nouvelle notion : les cations « pseudo-mous »

Compte tenu des différentes observations sur les bassins de subvalence du Gadolinium (nombre, répartition et population), la signature topologique du Gadolinium ne s'apparente pas à celles définies par les travaux précédents.

En effet, d'une part le cation Gd^{3+} semble être un cation mou, traduit dans l'approche topologique ELF par un éclatement du bassin de cœur métallique en bassins de subvalence en présence de ligands. Toutefois, ceux-ci ne se localisent jamais entre le cation et les paires libres de l'oxygène des molécules d'eau ce qui aurait défini une liaison de nature covalente entre le métal et son ligand. Ainsi d'autre part, le cation Gadolinium(III) est impliqué dans des interactions électrostatiques caractéristiques de cations durs.

En raison de cette contradiction, une nouvelle notion peut être introduite afin de caractériser un cation métallique redistribuant sa densité électronique sans l'engager dans une interaction covalente.

Il s'agit de cations « pseudo mous ».

2. Visualisation des interactions non covalentes	239
<i>Complexes micro-hydratés</i>	<i>239</i>
<i>Ligands oxygénés</i>	<i>241</i>
<i>Ligands azotés</i>	<i>241</i>

2. Visualisation des interactions non covalentes

L'étude topologique de la fonction ELF a montré qu'il existait peu d'interactions covalentes dans les complexes de Gadolinium. L'index NCI (*Non Covalent Interactions*) permet de visualiser des interactions non covalentes, telles que les interactions stériques répulsives (colorées en rouge), les liaisons stabilisantes attractives (en bleu) ou les interactions faibles de type van der Waals (en vert).

L'étude topologique de cet index est donc complémentaire à l'analyse ELF et approfondirait la compréhension des interactions en jeu dans les systèmes d'éléments-f. Cette étude a donc été menée sur l'ensemble des systèmes cités ci-dessus : les complexes micro-hydratés ainsi que les différents dimères de type $[\text{Gd-L}]^{3+}$.

Complexes micro-hydratés

Toutes les images associées sont reportées en **Annexe I**.

En effet, les observations faites sont à chaque fois les mêmes : il s'agit de la visualisation de bassins attractifs, entre le cation et les paires libres des molécules d'eau. De plus ces bassins sont positionnés systématiquement entre les bassins de subvalence issus de l'analyse topologique ELF.

Cette observation indique en effet, il y a bien une interaction de type électrostatique entre les paires libres de l'oxygène des molécules d'eau et la charge positive du cation métallique.

Par ailleurs, dans le cas du Gadolinium octa-coordiné, de par la distribution des huit molécules d'eau dans la symétrie bi-pyramide à base carrée, des interactions de dispersion ou van der Waals (en vert sur la **Figure 5**) apparaissent entre les molécules d'eau.

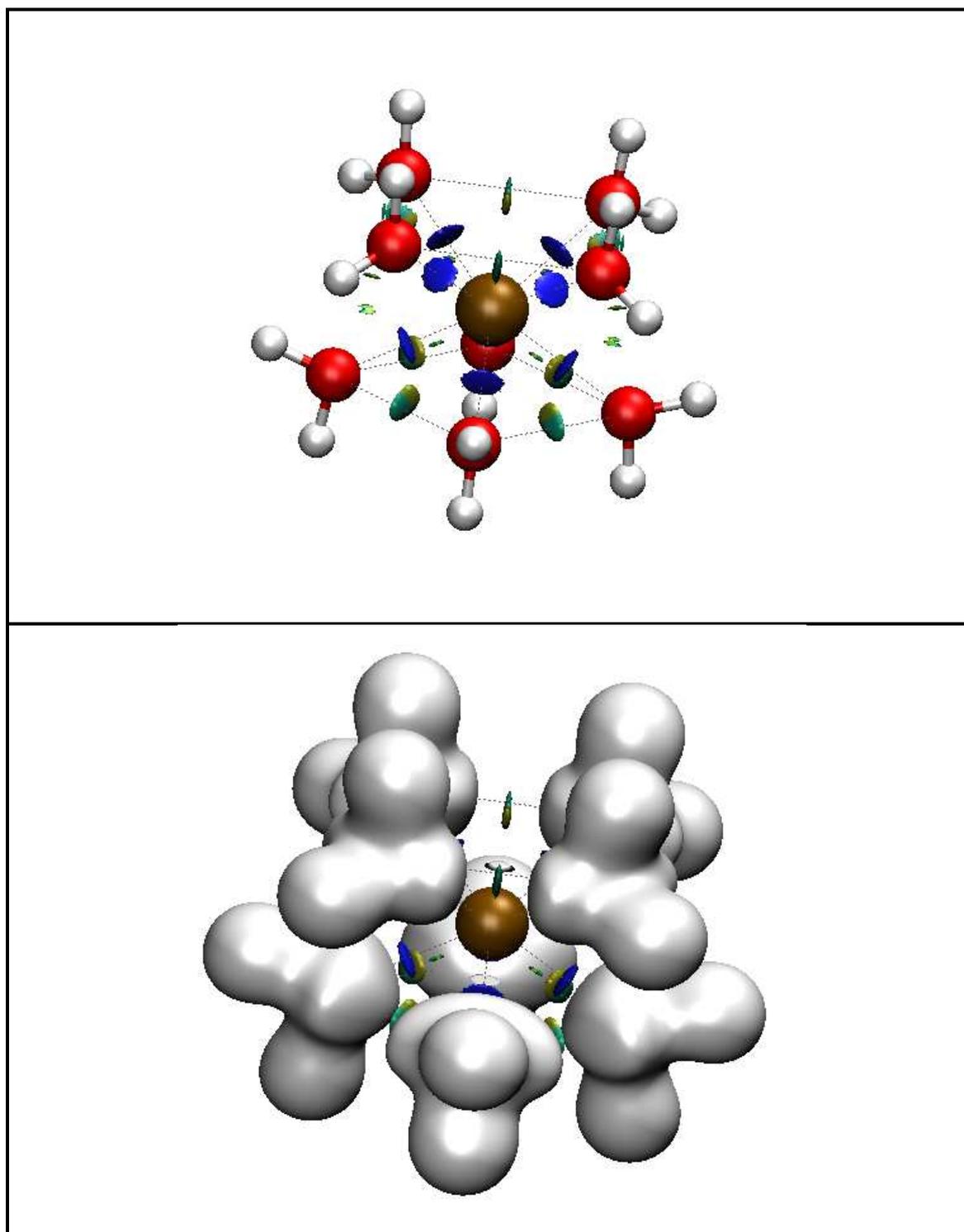


Figure 5 Analyse topologique couplée ELF/NCI du complexe micro-hydraté $[\text{Gd}-(\text{OH}_2)_8]^{3+}$

Ligands oxygénés

Les analyses topologiques NCI des dimères de ligands oxygénés et du cation Gd(III) sont données en **Annexe II**.

Tout comme dans les complexes micro-hydratés, des bassins attractifs sont observés entre Gd(III) et les paires libres des molécules d'eau due aux interactions électrostatiques entre le cation et ces paires libres.

De plus ces bassins sont positionnés systématiquement entre les bassins de subvalence issus de l'analyse topologique ELF. Ceci indique à la fois qu'il existe des interactions attractives fortes entre le cation et son ligand. Ces interactions ne sont pas de nature covalente pour la double raison que, d'une part elles sont visualisées par l'index NCI à ces densités particulières, et que d'autre ces interactions n'apparaissent pas dans l'analyse topologique ELF.

Ligands azotés

Les analyses topologiques NCI des dimères de ligands azotés et du cation Gd(III) sont données en **Annexe III**.

L'interprétation visuelle de ces analyses est la même que celle faite sur les complexes de Gadolinium coordonné à des ligands oxygénés simples. La nature des interactions entre le cation et les ligands azotés est strictement identique : il s'agit d'interactions attractives entre le métal chargé positivement et les paires libres de son ligand situé aussi bien sur un atome d'oxygène que sur un atome d'azote.

3. Application des outils d'analyse topologique ELF et NCI au Prohance®.....	245
a. Le Gadolinium et l'Imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire (IRM)	245
<i>Agents de contraste au Gadolinium</i>	<i>245</i>
<i>Le Prohance®</i>	<i>245</i>
b. L'approche topologique.....	247
<i>L'enjeu d'une analyse topologique</i>	<i>247</i>
<i>Les structures</i>	<i>247</i>
<i>Les conditions de calcul</i>	<i>249</i>
c. Analyse topologique couplée ELF/NCI du Prohance®	249

3. Application des outils d'analyse topologique ELF et NCI au Prohance®

a. Le Gadolinium et l'Imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire (IRM)

Agents de contraste au Gadolinium

Le cation Gd^{3+} présente un intérêt tout particulier pour l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) car ses sept électrons-f non appariés génèrent un état fondamental électronique de multiplicité de spin 8, faisant du Gadolinium l'élément le plus paramagnétique de la classification périodique. Effectivement, les complexes de Gd(III) se distinguent en tant qu'agents de contraste pour l'IRM par leur fort moment magnétique, couplé à un long temps de relaxation du spin électronique.

Les agents de contraste sont des complexes organiques dans lesquels le cation Gd(III) est chélaté à des ligands stables occupant typiquement huit de ses neuf sites de coordination, le dernier étant occupé par une molécule d'eau. Bien que, l'aqua-ion Gd(III) soit particulièrement toxique, la présence d'une molécule d'eau dans le complexe est fondamentale pour le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire associé à l'IRM. Le cation doit alors être neutralisé par une cage de complexation biocompatible pour empêcher la libération du cation dans le corps humain.

Le Prohance®

De récentes études de dynamique Car-Parrinello ont été menées au Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay par Rodolphe Pollet *et al.* sur un agent de contraste commercial, le Prohance®, Gd(HP-DO3A) ou le 1,4,7-tris(carboxyméthyl)-10-(2'-hydroxypropyl)-1,4,7,10-tetra-azacyclododécane de Gadolinium.

Nous avons repris pour notre étude cet agent de contraste qui est un système neutre, la charge du cation étant neutralisée par les fonctions carboxylates du ligand. Celui-ci présente par ailleurs un groupement alcool qui se révélera intéressant par la suite.

En solution, le cation se trouve au centre d'une cage de complexation, de géométrie anti-prisme à base carrée. En effet, le Gadolinium est coordonné par quatre atomes d'azote et quatre atomes d'oxygènes, qui forment ainsi deux structures plan carré. Trois des oxygènes proviennent des groupements carboxylates et le quatrième de la fonction hydroxyle. Il reste donc typiquement un neuvième site de coordination, situé au pôle de l'hémisphère créé par les atomes d'oxygène, qui pourra être occupé par une molécule d'eau.

Dans la **Figure 6**, provenant de la simulation dynamique, chaque oxygène des fonctions carboxylate va établir une liaison-Hydrogène avec une molécule d'eau et ainsi former un réseau impliquant la seconde sphère de coordination du cation. De plus, l'oxygène de la fonction hydroxyle va se lier à une autre molécule d'eau.

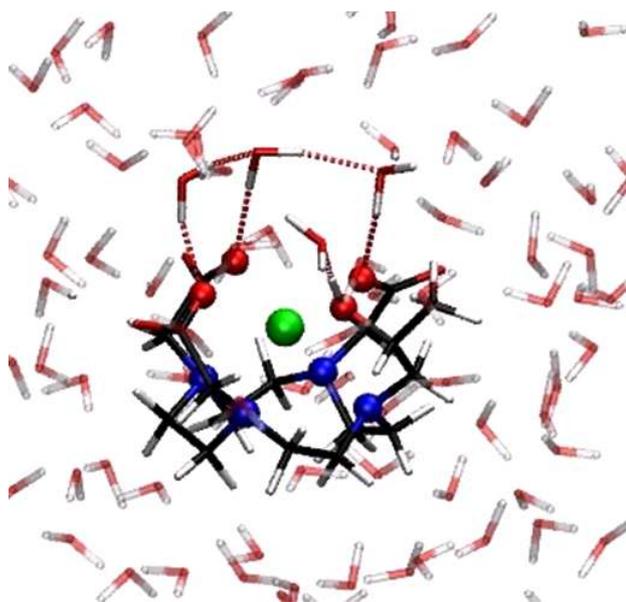


Figure 6 Structure et configuration de Gd(HP-DO3A) lié à des molécules d'eau présentes dans une boîte de 99 molécules d'eau

b. L'approche topologique

L'enjeu d'une analyse topologique

Le but d'une analyse topologique sur un tel complexe est d'investiguer la nature des différentes interactions en jeu : aussi bien entre le cation et son ligand qui assurent l'encapsulation du cation ; entre le cation et des molécules d'eau explicites de son environnement qui sont à la base du phénomène de relaxation ; et enfin entre les molécules d'eau liées au cation et celles provenant de la solution, qui devraient s'échanger régulièrement afin de maximiser le pouvoir contrastant du Gadolinium.

L'enjeu global étant d'augmenter l'efficacité de ces agents de contraste, la compréhension des interactions présentes dans le système va permettre de les modifier en conséquence afin d'optimiser le complexe. Deux approches sont envisagées : l'inclusion d'une seconde molécule d'eau dans la première sphère de coordination, ce qui impliquerait un ligand plus fortement coordonné. Ou alors, augmenter la vitesse d'échange de la molécule d'eau liée au Gadolinium avec celles présentes dans le solvant.

Les structures

Quatre géométries différentes correspondant à quatre isomères de conformation (**Figure 7**) ont été extraites des simulations de dynamique moléculaire Car-Parrinello pour l'analyse topologique⁹.

Les dénominations SA et TSA correspondent à *Square Antiprism* et *Twisted Square Antiprism*. Il s'agit donc de deux groupes de symétrie octogonale constitués de deux plans carrés dont l'un de ces plan est décalé par rapport à l'autre d'un angle $\pi/2$. Dans le cas du ligand HP-DO3A, l'orientation des substituants des atomes d'oxygène et d'azote situés au sommet des polyèdres va définir si l'anti-prisme est « twisted » ou régulier. Les structures SA' et TSA' ne contiennent pas de molécules d'eau dans la première sphère de coordination du Gadolinium.

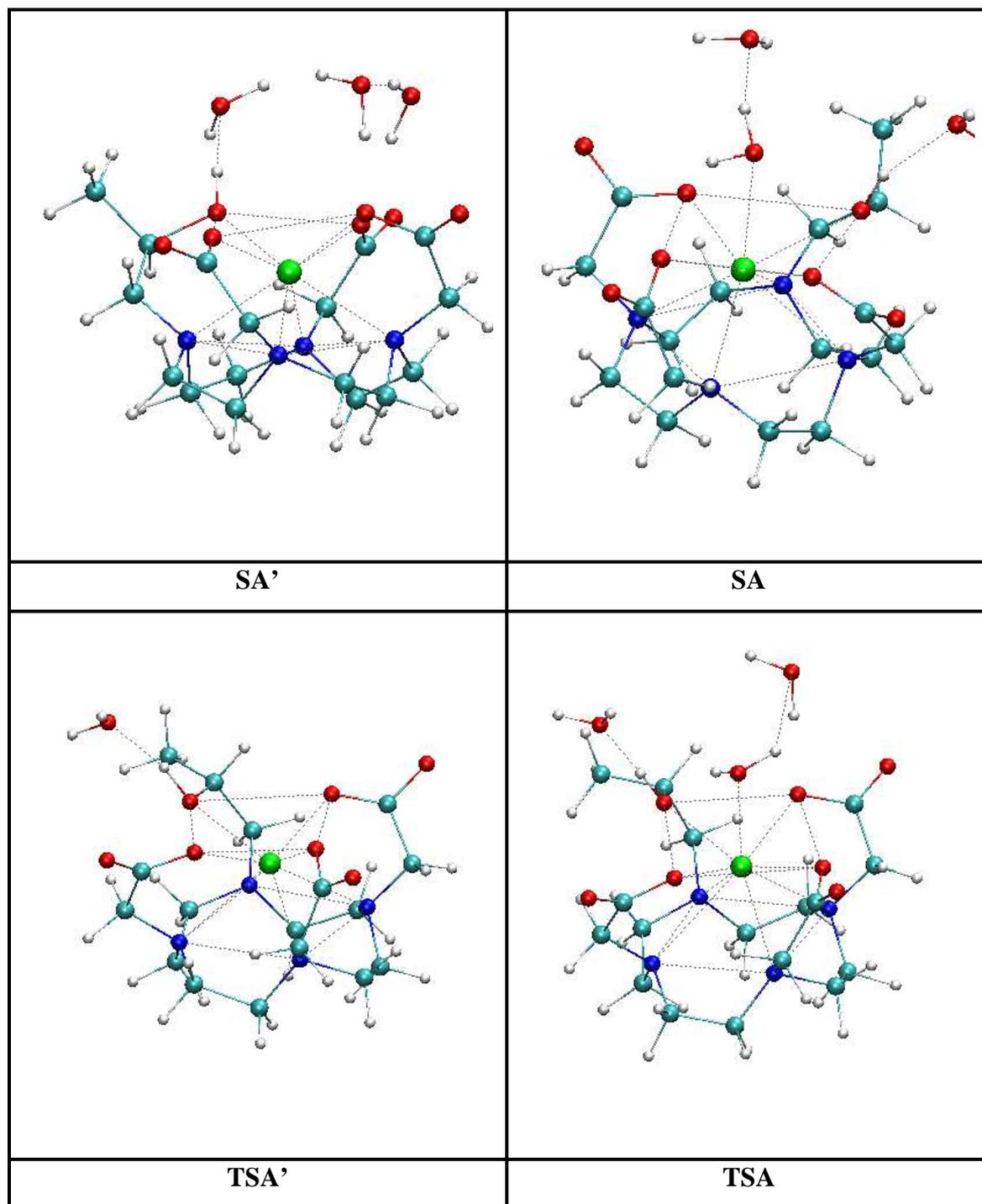


Figure 7 Isomères de conformation du Prohance®

Note : Dans les conformations SA' et TSA', le Gadolinium n'est pas coordonné à une molécule d'eau ; sa première sphère de coordination est incomplète.

Les conditions de calcul

Des calculs « simple point » d'énergie ont été effectués sur chacune des structures, en DFT, avec la fonctionnelle PBE, ce qui permettait de rester cohérent avec le niveau de calcul utilisé pour la simulation dynamique. La base utilisée pour les atomes légers (N, O, C et H) est la 6-31+G** et un pseudo potentiel petit cœur quasi relativiste de Dolg a été employé sur le cation.

Notons qu'il s'agit des mêmes conditions de calculs que lors de l'étude des complexes de Gadolinium micro-hydraté ou coordonné à des ligands organiques. Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel GAUSSIAN03.

c. Analyse topologique couplée ELF/NCI du Prohance®

Les différentes figures des **Annexe IV** et **Annexe V** montrent respectivement les analyses NCI et analyses couplées ELF/NCI des quatre isomères.

Parmi les quatre configurations, qui sont toutes présentes en solution, celle représentative du minimum d'énergie libre est le conformère TSA'. Celui-ci ne contient pas de molécule d'eau en première sphère de coordination, bien qu'une molécule soit liée à la fonction hydroxyle du ligand HP-DO3A.

L'analyse ELF du conformère TSA' (**Figure 8**) montre que suite à la complexation avec le ligand, le bassin de cœur du Gadolinium(III) s'est scindé en bassins de subvalence spatialement délocalisées autour du cation. A l'isosurface $\eta \approx 0.60$ seul un de ces bassins est visible : il se situe au sommet du polyèdre à l'endroit où une molécule d'eau se coordonnerait pour compléter la sphère de coordination du cation.

Ce comportement « pseudo mou » du cation se retrouve d'un conformère à l'autre et montre de plus la transférabilité des conclusions tirées de l'étude des systèmes modèles, à un système réel.

Le cation adaptant donc sa subvalence à son environnement, les interactions entre le Gd(III) et l'agent de contraste vont moduler la distribution des bassins et par conséquent la densité électronique autour du cation. La modification de la structure du ligand, entraînerait alors une répartition des bassins de subvalence du Gadolinium.

En revanche, l'analyse NCI montre que les interactions entre le cation et la molécule d'eau (dans les conformères SA et TSA en **Annexe IV**), sont de nature attractive. Par ailleurs, il a été observé dans le cas des complexes micro-hydratés que ces zones d'interaction électrostatiques ne se situaient jamais en face des bassins de subvalence. Cependant la **Figure 9** fait apparaître une zone d'interactions faibles autour du bassin de subvalence situé au sommet du polyèdre. Il s'agit d'interactions dispersives présentes alors qu'aucune molécule n'est directement liée au cation. En revanche, elle n'apparaît pas dans les autres conformères.

Ainsi, la physique dans le système est basée sur un équilibre entre les attractions électrostatiques entre le cation la molécule d'eau qui compléterait la sphère de coordination ; et la « répulsion » que pourrait subir cette même molécule d'eau due au réarrangement de la densité électronique du cation dans ses bassins de subvalence lors de son approche.

De plus, il est important de noter que les interactions non covalentes en jeu dans l'agent de contraste sont majoritairement stabilisantes. En effet, une propriété recherchée dans les ligands visant à encapsuler le Gadolinium est la stabilité, afin d'éviter le passage de cet ion toxique dans le milieu biologique.

Lors de la conception de tels agents de contraste pour l'imagerie médicale il s'agirait par exemple de maximiser les interactions attractives dans le cryptant mais aussi d'optimiser la répartition des bassins de subvalence afin d'éviter des interactions répulsives fortes.

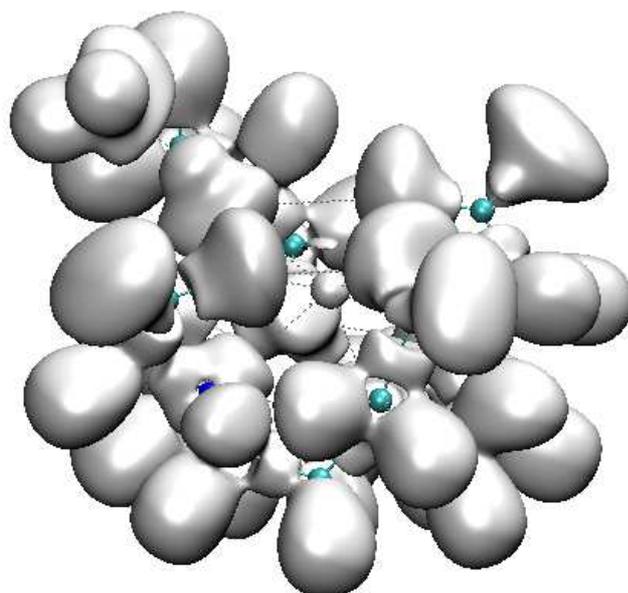


Figure 8 Analyse topologique ELF du conformère TSA' du Prohance®

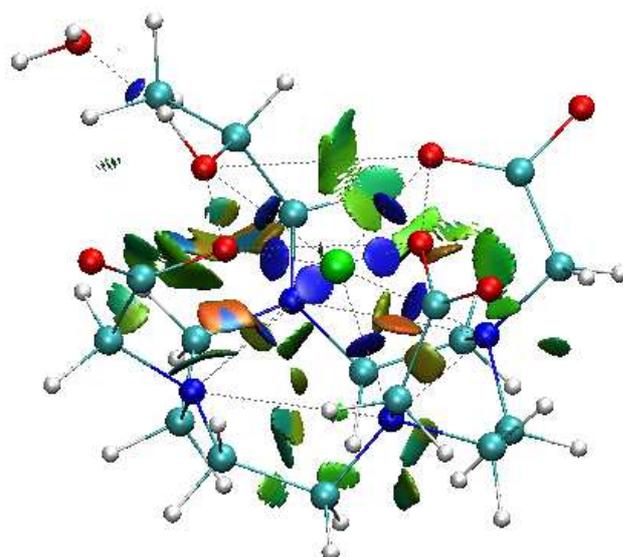


Figure 9 Analyse topologique NCI du conformère TSA' du Prohance®

4. Bilan	255
<i>Complexes micro-hydratés</i>	<i>255</i>
<i>Complexes [Gd-L]³⁺</i>	<i>256</i>
<i>Application au Prohance®.....</i>	<i>256</i>

4. Bilan

Nous avons utilisé les approches topologiques de la fonction de localisation électronique (ELF) et de l'index NCI (*Non Covalent Interactions*) afin d'investiguer la nature des interactions dans des complexes de Gadolinium.

Complexes micro-hydratés

Nous avons mis en évidence par une étude préliminaire de la fonction de localisation électronique sur les complexes micro-hydratés du cation, le caractère mou de Gd(III). En effet l'apparition de bassins de subvalence lors de la complexation du cation avec des molécules d'eau implique que le cation réorganise sa densité électronique en présence d'un champ électrostatique. Le nombre des bassins est partiellement corrélé au nombre de molécules d'eau présentes dans sa sphère d'hydratation, bien que cette corrélation ne soit pas linéaire. En effet, des bassins supplémentaires apparaissent et se délocalisent autour du cation.

Nous avons par ailleurs observé qu'aucun des bassins de subvalence ne se plaçait entre le cation et les paires libres de l'oxygène des molécules d'eau. Cette orientation spatiale hors de l'axe de liaison Gd-O_w n'est pas caractéristique de liaisons covalentes. Aussi, nous avons introduit une nouvelle notion qui caractérise un cation dont le bassin de cœur se scinde en bassins de subvalence en présence de ligands - donc un cation « mou » - mais qui n'est pas engagé dans une liaison covalent contrairement.

Il s'agit de la définition d'un cation « pseudo mou » qui redistribue sa densité électronique sans l'engager dans une interaction covalente.

L'analyse NCI de ces structures micro-hydratées montre en effet par la présence de zones d'interactions de nature stabilisante situées le long des axes de liaison Gd-O_w que les interactions entre les molécules d'eau et le cation Gadolinium(III) sont de nature électrostatique.

Complexes [Gd-L]³⁺

En s'intéressant ensuite à des complexes de type Complexes [Gd-L]³⁺, nous avons montré que le comportement « pseudo mou » du Gadolinium était maintenu lorsque le cation était coordonné à d'autres ligands organiques aussi bien oxygénés qu'azotés. Par ailleurs, nous avons constaté que la population globale des bassins de subvalence était constante quel que soit le ligand.

Il semble néanmoins, que dans lorsque le cation Gadolinium est complexé à des ligands azotés, la nature des liaisons est différente et elle inclut une composante légèrement covalente.

Enfin, les observations concernant les analyses topologiques de l'index NCI sont les mêmes que dans les complexes micro-hydratés du Gadolinium.

Application au Prohance®

L'étude topologique couplée ELF/NCI d'un agent de contraste au Gadolinium a montré que le caractère « pseudo mou » du Gadolinium était conservé jusque dans les systèmes réels de grande taille. La distribution des bassins de subvalence se fait toujours de manière à ne pas être caractéristiques de liaisons covalentes c.à.d. qu'ils ne se localisent pas entre les différents atomes donneurs du ligand et le cation Gd³⁺.

De plus, les interactions non covalentes prédominant dans le système sont de nature attractive stabilisante ou dispersive et elles sont par conséquent responsables de la stabilité relative du ligand.

Une telle application d'approches topologiques sur des systèmes d'éléments-f a démontré qu'il serait intéressant d'aborder des questions de sélectivité par rapport au comportement du cation dans un champ de ligands. En effet, la signature topologique des éléments-f pourrait s'avérer propre à chaque cation. Ainsi, une visualisation des différentes interactions en jeu pourrait permettre de les identifier et éventuellement de les moduler en fonction du résultat escompté.

Liste des Figures

Figure 1 Analyse topologique de l'aqua-ion $[\text{Gd}(\text{OH}_2)]^{3+}$	226
Figure 2 Analyse topologique ELF des complexes micro-hydratés $[\text{Gd}(\text{OH}_2)_n]^{3+}$	228
Figure 3 Analyse topologique de complexes de Gadolinium coordonnés à des ligands donneurs d'oxygène	231
Figure 4 Analyse topologique ELF de complexes de Gadolinium coordonnés à des ligands azotés	235
Figure 5 Analyse topologique couplée ELF/NCI du complexe micro-hydraté $[\text{Gd}(\text{OH}_2)_8]^{3+}$	240
Figure 6 Structure et configuration de $\text{Gd}(\text{HP-DO3A})$ lié à des molécules d'eau présentes dans une boîte de 99 molécules d'eau.....	246
Figure 7 Isomères de conformation du Prohance®	248
Figure 8 Analyse topologique ELF du conformère TSA' du Prohance®.....	251
Figure 9 Analyse topologique NCI du conformère TSA' du Prohance®.....	251

Liste des Tableaux

Tableau 1 Population des bassins du cation Gd^{3+} dans les complexes micro-hydratés $[Gd-(OH_2)_n]^{3+}$	227
Tableau 2 Population des bassins du cation Gd^{3+} dans les complexes $[Gd-L]^{3+}$	232

Liste des Annexes

Annexe I Analyse topologique NCI des complexes micro hydratés $[\text{Gd}-(\text{OH}_2)_n]^{3+}$	263
Annexe II Analyse topologique couplée ELF/NCI de complexes de Gadolinium coordonnés à des ligands oxygénés	266
Annexe III Analyse topologique couplée ELF/NCI de complexes de Gadolinium coordonnés à des ligands azotés	268
Annexe IV Analyse topologique NCI des conformères du Prohance®.....	269
Annexe V Analyse topologique couplée ELF/NCI des conformères du Prohance®...	270

Bibliographie

1. de Courcy, B.; Pedersen, L. G.; Parisel, O.; Gresh, N.; Silvi, B.; Pilme, J.; Piquemal, J. P., Understanding Selectivity of Hard and Soft Metal Cations within Biological Systems Using the Subvalence Concept. 1. Application to Blood Coagulation: Direct Cation-Protein Electronic Effects versus Indirect Interactions through Water Networks. *J Chem Theory Comput* 2010, 6 (4), 1048-1063.
2. Silvi, B.; Savin, A., Classification of Chemical-Bonds Based on Topological Analysis of Electron Localization Functions. *Nature* 1994, 371 (6499), 683-686.
3. Pearson, R. G., Hard and Soft Acids and Bases. *J Am Chem Soc* 1963, 85 (22), 3533-&.
4. Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y., Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys Rev B* 1996, 54 (23), 16533-16539.
5. Gaussian 03, R. C., Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
6. Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F.; Silvi, B., Computational tools for the electron localization function topological analysis. *Comput Chem* 1999, 23 (6), 597-

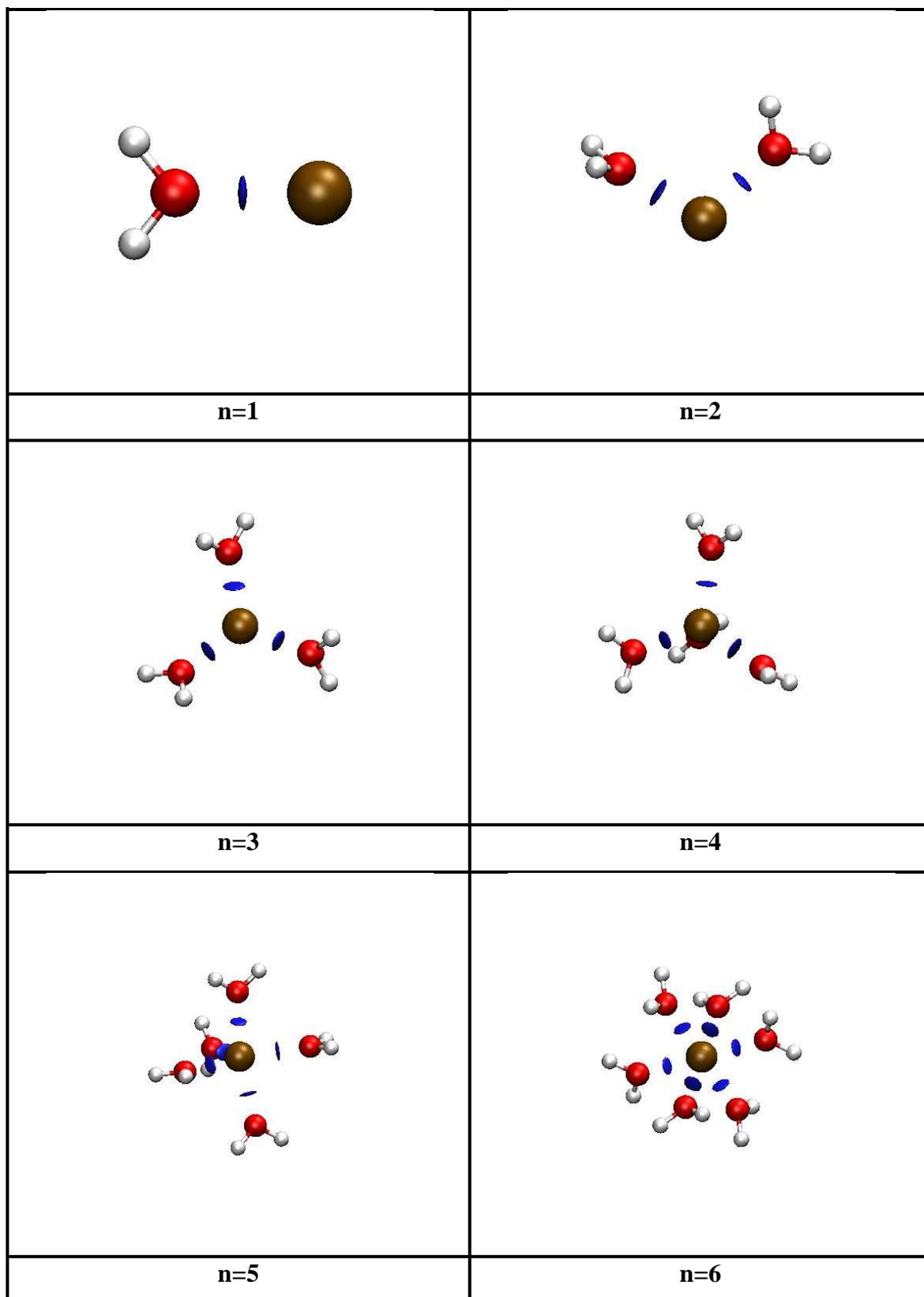
604.

7. Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J. P.; Beratan, D. N.; Yang, W., NCIPLLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J Chem Theory Comput* 2011, 7, 625-632.

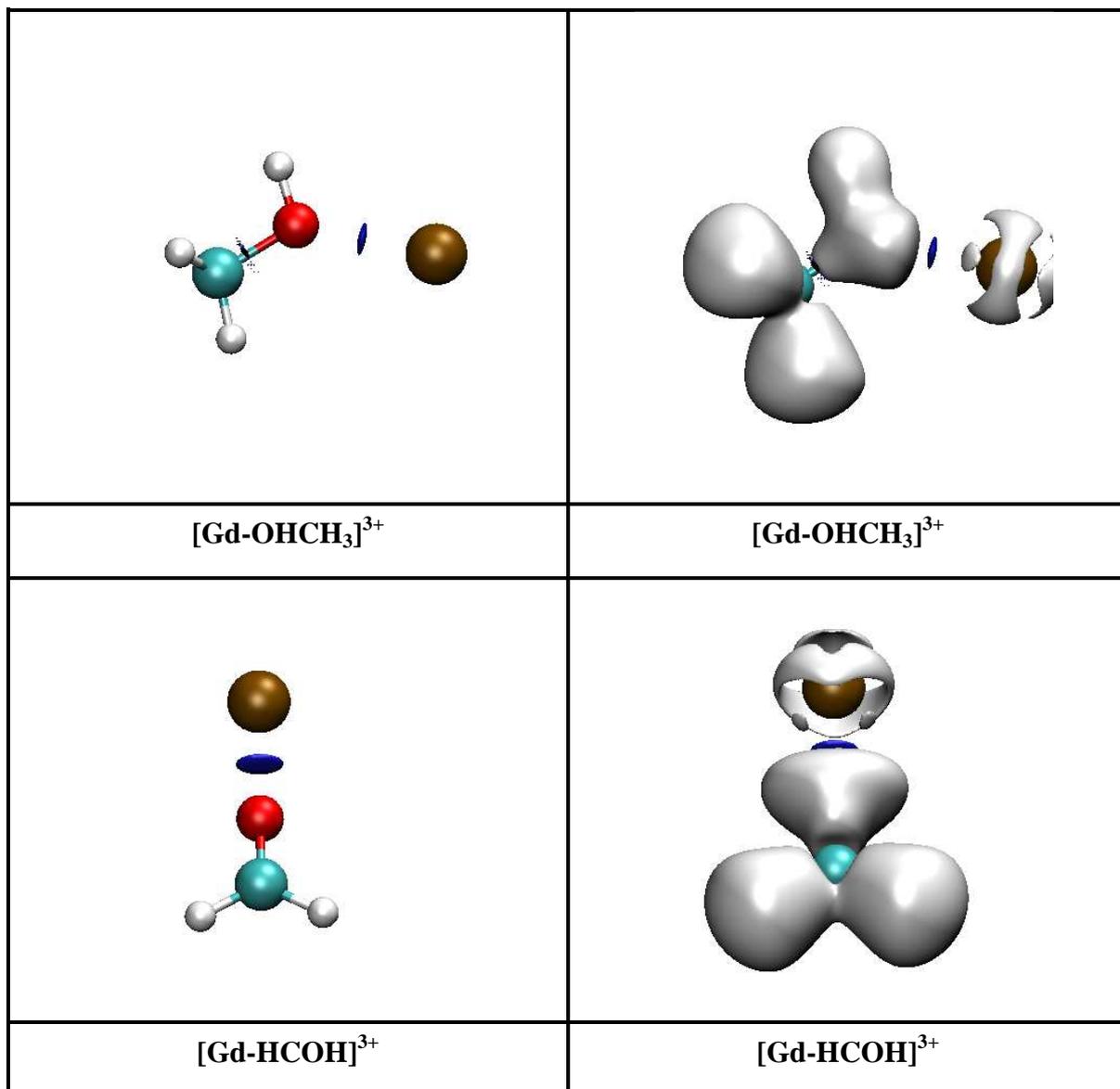
8. Maron, L.; Eisenstein, O., Do f electrons play a role in the lanthanide-ligand bonds? A DFT study of Ln(NR₂)(3); R = H, SiH₃. *J Phys Chem A* 2000, 104 (30), 7140-7143.

9. Pollet, R.; Nair, N. N.; Marx, D., Water Exchange of a ProHance MRI Contrast Agent: Isomer-Dependent Free-Energy Landscapes and Mechanisms. *Inorg Chem* 2011, 50 (11), 4791-4797.

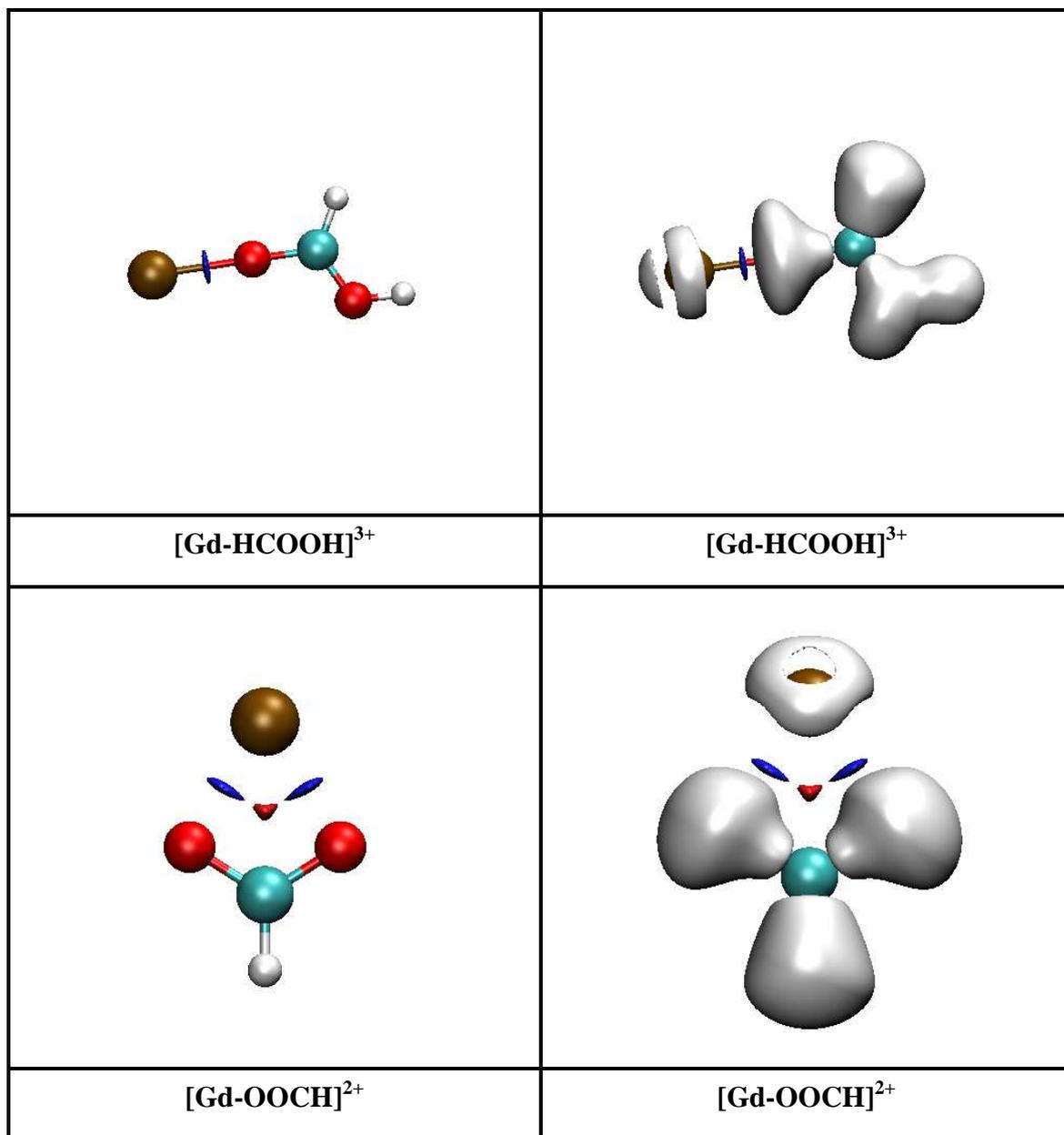
Annexe I Analyse topologique NCI des complexes micro hydratés $[\text{Gd}-(\text{OH}_2)_n]^{3+}$



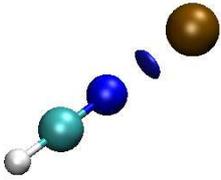
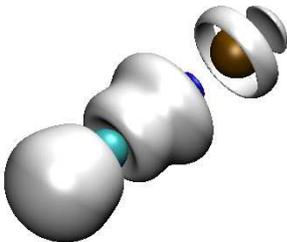
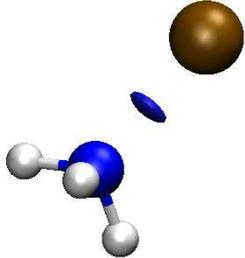
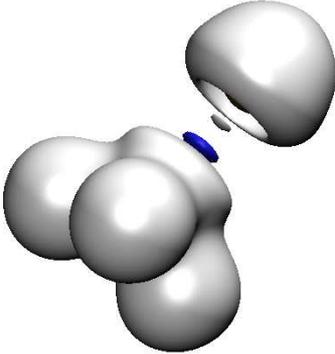
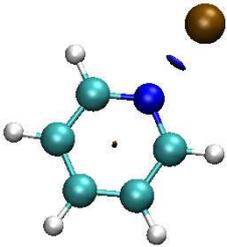
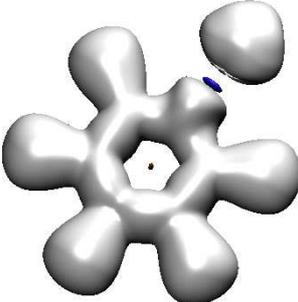
Annexe II Analyse topologique couplée ELF/NCI de complexes de Gadolinium coordonnés à des ligands oxygénés



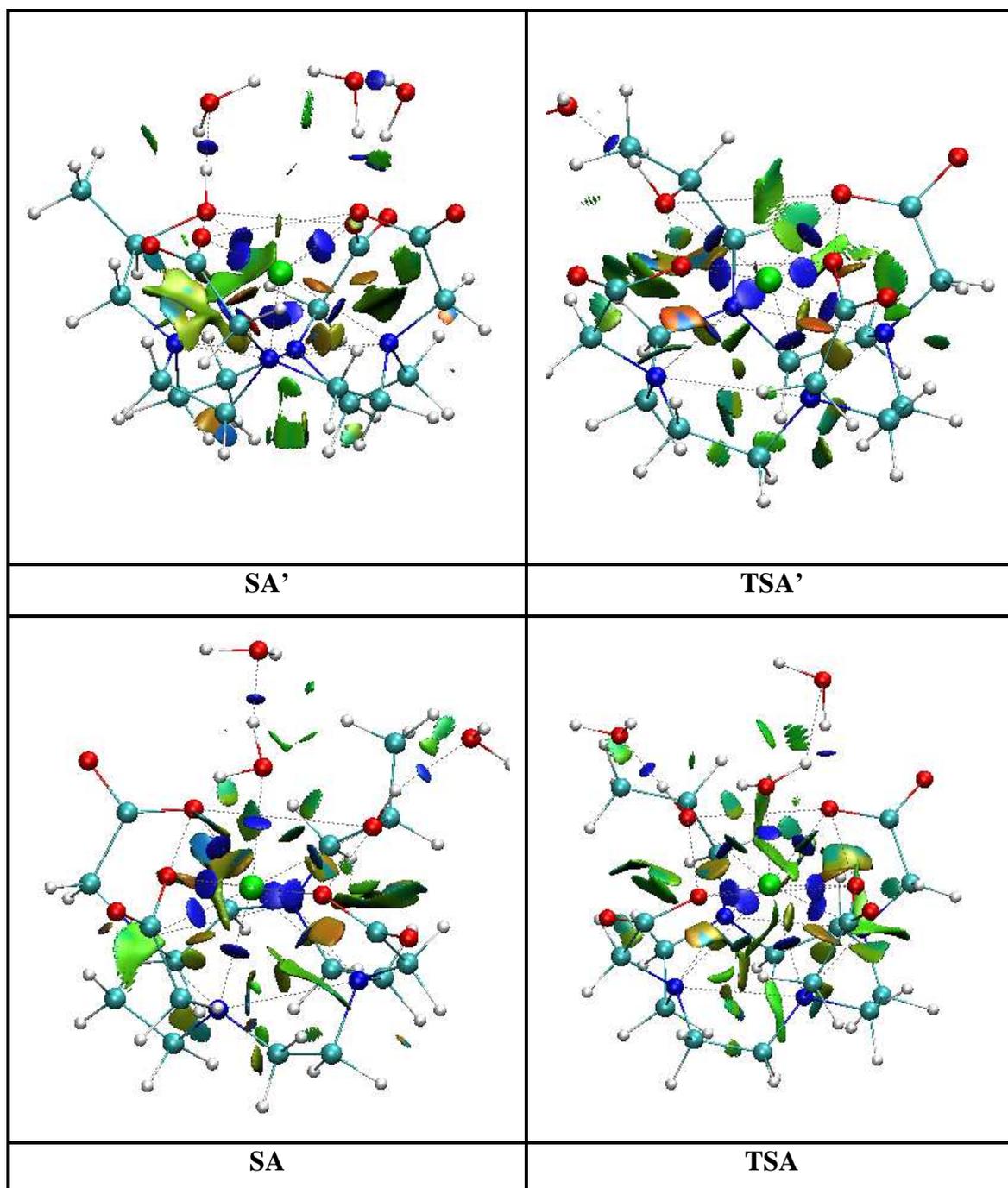
Analyse topologique couplée ELF/NCI de complexes de Gadolinium coordonnés à des ligands oxygénés



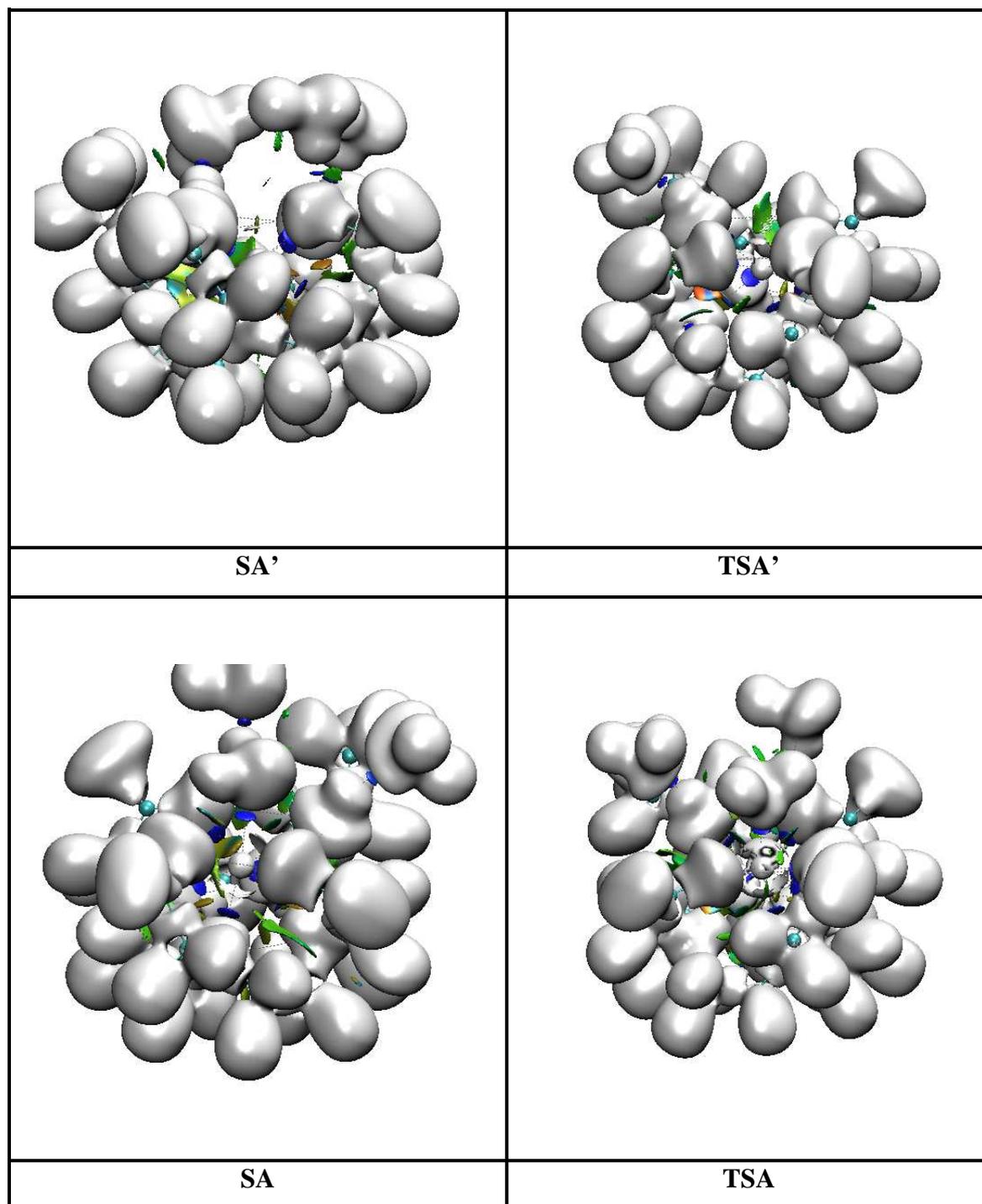
Annexe III Analyse topologique couplée ELF/NCI de complexes de Gadolinium
coordinés à des ligands azotés

	
<p>[Gd-NCH₃]³⁺</p>	<p>[Gd-NCH₃]³⁺</p>
	
<p>[Gd-NH₃]³⁺</p>	<p>[Gd-NH₃]³⁺</p>
	
<p>[Gd-pyr]³⁺</p>	<p>[Gd-pyr]³⁺</p>

Annexe IV Analyse topologique NCI des conformères du Prohance®



Annexe V Analyse topologique couplée ELF/NCI des conformères du Prohance®



Conclusion

“Yes, we can!”

Presidential campaign of Barack Obama, 2008

CONCLUSION

L'intérêt pour les complexes d'éléments-f (lanthanides et actinides) s'est considérablement accru ces dernières années avec des domaines d'application allant du nucléaire à l'imagerie médicale.

De par la difficulté des expérimentations, la modélisation est devenue un outil important pour l'étude théorique de ces cations et de leurs complexes. Elle reste cependant très difficile à mettre en œuvre pour de tels systèmes, qui, du fait de leur taille importante et du nombre d'électrons mis en jeu, sont difficilement accessibles à la chimie quantique. Parallèlement, les phénomènes dynamiques et thermodynamiques associés nécessitent de très longues simulations de l'ordre au minimum de la centaine de nanosecondes, ce qui reste hors d'atteinte des méthodes de dynamique moléculaire *ab initio*, ceci même sur des machines massivement parallèles.

Il devient alors nécessaire de développer des champs de forces de seconde génération, capables de traiter à la fois la forte charge positive des cations d'éléments-f et d'inclure les différents effets à n-corps (polarisation et transfert de charge) qui sont très importants dans ces systèmes.

Nous avons dans ce but, choisi d'étendre les champs de forces polarisables AMOEBA et SIBFA aux cations lanthanides et actinides. Outre leur physique intégrant une composante explicite de polarisation et un traitement multipolaire des interactions faibles, ces potentiels ont la propriété d'être intégralement paramétrés sur des données de référence *ab initio*. Cette particularité nous a permis de nous affranchir de données expérimentales pour cette étape. De plus, la définition des paramètres ayant suivi une stratégie « bottom up », ces derniers ont pu être dérivés à partir d'un système modèle de petite taille, dans le but d'être transférables à des systèmes réels. Par ailleurs, ces deux champs de forces sont basés partiellement ou entièrement sur la séparabilité du potentiel en plusieurs termes correspondant aux contributions quantiques à l'énergie d'interaction, permettant une analyse plus fine des résultats.

Ainsi, notre approche de développement de champs de forces polarisables pour les lanthanides et actinides a nécessité une étude quantique préliminaire que nous avons aussi intégrée à notre étude. Notre démarche a donc été la suivante.

Dans un premier temps, afin d'obtenir les différentes données de référence pour la paramétrisation des potentiels SIBFA et AMOEBA, nous avons proposé une étude quantique de l'énergie d'interaction, à différents niveaux de théorie. Plus particulièrement, compte tenu de la forte corrélation électronique présente dans les cations d'éléments-f, nous avons défini la méthode multi-configurationnelle MRCI comme niveau de calcul de référence. Nous avons ensuite déterminé les différents espaces actifs pour le calcul des systèmes modèle $[M-OH_2]^{m+}$, où M est un cation métallique. La petite taille de ce système permet donc une approche corrélée pour l'optimisation de géométrie et le calcul quantique de l'énergie d'interaction de ce dimère. Notre définition des différents espaces actifs nous a permis de réaliser une étude de différents lanthanides et actinides en interaction avec une molécule d'eau.

Ces géométries optimisées ont été le point de départ de l'établissement d'une courbe de dissociation diabatique multi-référence pour la paramétrisation du champ de forces AMOEBA. Un protocole de diabatisation a en effet été adapté à l'étude de la dissociation des éléments-f en interaction avec une molécule d'eau.

Parallèlement, une analyse de décomposition de l'énergie d'interaction dans l'approche CSOV a été menée sur les mêmes géométries optimisées. Une étude comparative de pseudo potentiels petits cœur et grand cœur a permis de justifier l'emploi de ces derniers dans une telle approche sans perte de précision. Néanmoins, grâce à une technique multi-configurationnelle développée par Bagus *et al.*, nous avons pour la première fois réalisé une découpe de l'énergie d'interaction d'un système métallique d'éléments-f à couche ouverte. Cette technique nous a permis de quantifier la contribution de l'énergie de polarisation des électrons célibataires des cations-f à couche semi-pleine à l'énergie d'interaction.

Dans cette partie, toutes les courbes de référence ont été établies, en vue de la paramétrisation des potentiels SIBFA et AMOEBA. Par ailleurs, nous avons eu un réel souci de transférabilité de notre méthodologie à tous les éléments-f, traduite par une application quasi-systématique à un certain nombre de cations-f. Notre approche pourra donc être étendue à d'autres éléments des deux séries.

Dans un deuxième temps, nous avons paramétré le potentiel AMOEBA sur les courbes calculées précédemment. Nous avons ensuite mis en place un protocole de validation en trois étapes (complexes micro-hydratés, gouttelette confinée et conditions périodiques) en confrontant nos résultats à des données de référence quantiques ou expérimentales. La transférabilité des paramètres a été confirmée par le faible écart entre nos valeurs et celles de référence. Enfin, nous avons pour la première fois, calculé des énergies libres d'hydratation de Gibbs pour les cations d'éléments-f. La qualité des résultats, vis-à-vis de données expérimentales, laisse à prévoir que le potentiel AMOEBA dérivé pour ces cations pourra être utilisé dans le cadre d'un système réel pour une application dans le domaine du retraitement du combustible nucléaire usé.

Bien que le potentiel AMOEBA se soit adapté à l'étude des éléments-f, un terme explicite de transfert de charge n'est pas intégré dans le champ de forces. Nous avons cependant voulu quantifier ce terme et juger de la nécessité d'en inclure un. Pour cela, nous avons étendu le champ de forces SIBFA à des lanthanides trivalents ainsi qu'un actinide tétravalent. Les différents résultats énergétiques calculés par SIBFA, aussi bien sur des dimères que sur des complexes micro-hydratés de ces cations, montrent une bonne correspondance terme à terme avec les différentes contributions à l'énergie d'interaction, y compris avec l'énergie de transfert de charge. L'implémentation de la dynamique moléculaire en conditions périodiques dans SIBFA devrait à terme permettre des simulations incluant le transfert de charge sur des complexes d'éléments-f.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons utilisé les analyses topologiques ELF et NCI en tant qu'outil complémentaire à la description de la nature des liaisons chimiques dans des systèmes de lanthanide. Les observations faites nous ont permis d'introduire une nouvelle notion de cation « pseudo mou » traduite par une signature topologique particulière et différente de celles observées sur d'autres cations métalliques. Ces analyses topologiques ont été directement appliquées à un agent de contraste commercial, démontrant la transférabilité des conclusions que nous avons émises pour des systèmes modèles à un système réel.

Toute l'étude qui a été faite au cours de cette thèse avait pour but de mettre sur pied une méthodologie complète qui intégrerait différents outils d'analyse quantique (décomposition de l'énergie et approches topologiques) et un développement de potentiels polarisables pour l'étude d'éléments-f. Elle s'est révélée transférable d'un cation à l'autre et surtout de systèmes modèles à des systèmes de plus en plus réels. Le but à présent est d'utiliser cette démarche afin d'appréhender des systèmes complexes d'intérêt pour le Commissariat à l'Energie Atomique.

Résumé

Dans cette thèse nous proposons une stratégie de modélisation intégrée, basée à la fois sur des approches quantiques d'analyse (décomposition de l'énergie d'interaction et topologie de la liaison chimique) et des approches classiques de simulations de dynamique moléculaire pour l'étude de complexes d'éléments-f. Dans une première partie, nous introduisons les différentes méthodes de chimie quantique adaptées à l'étude des éléments-f et les utilisons pour le calcul d'optimisation de géométrie et d'énergie d'interaction sur le système modèle $[M-(OH_2)]^{m+}$ où M est un cation métallique lanthanide ou actinide. Nous utilisons ensuite des techniques d'analyse de décomposition de l'énergie d'interaction afin de quantifier la nature physique de l'interaction métal-ligand en fonction des différentes contributions énergétiques. Par ailleurs ces différentes contributions seront utilisées pour la paramétrisation des champs de forces polarisables AMOEBA et SIBFA. Dans un deuxième temps, à partir des géométries optimisées, nous établirons des courbes de dissociation diabatique de référence à haut niveau de calcul théorique afin de prendre en compte l'aspect multi-référence des structures électroniques des complexes en jeu. Ces courbes seront utilisées pour la paramétrisation du champ de forces AMOEBA. Nous proposons ensuite un protocole de validation des paramètres en trois étapes ainsi qu'une première application qui est le calcul de l'énergie libre d'hydratation de Gibbs des cations d'éléments-f. Nous apportons de plus une extension du potentiel SIBFA à des cations trivalents et tétravalents lanthanides et actinides. Enfin dans une dernière partie, nous utilisons des outils d'analyse topologique de la liaison chimique covalente (ELF) et non covalente (NCI) afin d'investiguer la nature des interactions en jeu, d'une part dans des systèmes modèles et d'autre part sur un complexe réel de Gadolinium(III). Le but de cette thèse est de développer et d'employer différentes approches théoriques afin de pouvoir discriminer entre eux les différents cations lanthanides et actinides. En effet, bien qu'ayant des propriétés physico-chimiques très proches, ceux-ci présentent néanmoins un caractère sélectif que nous voulons à terme expliquer et prévoir.

Summary

We propose a theoretical approach, based on both quantum analyses (energy decomposition analysis and topological analysis of the chemical bond) and classical molecular dynamics, for the study of f-element complexes. First, we introduce the different QM methods adapted to the study of f-elements and use them for geometry optimization and interaction energy calculations of the model system $[M-(OH_2)]^{m+}$ where M is a lanthanide or actinide cation. We then perform energy decomposition analysis to quantify the physical nature of the metal-ligand interaction in terms of the different contributions. Furthermore, the different energy contributions will be used as reference curves for the parameterization of the polarizable force fields AMOEBA and SIBFA. Next, starting from the optimized geometries, we establish the reference diabatic dissociation curves at high level of theory so as to take into account the multi-reference nature of the systems. These dissociation curves will also be used for parameterization of the AMOEBA potential. We then propose a three step validation protocol as well as a first application, it being the computation of Gibbs hydration free energies for the f-element cations. We also propose an extension of the SIBFA force field to trivalent lanthanide ions and tetravalent actinide ions. Last, we use the topological analysis approaches of ELF and NCI to investigate the nature of the different interactions in Gadolinium(III) model and real systems. The aim of the whole study was to develop and apply different theoretical approaches so as to be able to discriminate between lanthanide and actinide cations. Indeed, despite their similar chemical behavior, they still feature a selective character that we wish to be able to both explain and predict.