

Approches topologiques de la liaison chimique dans un contexte quasi-relativiste à deux composantes

Julien Pilmé^a, Mohamed Amaouch^a
Nicolas Galland^b, Eric Renault^b et Gilles Montavon^c

^aLaboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie, Paris

^bLaboratoire CEISAM, Université de Nantes, Nantes

^cLaboratoire SUBATECH, Ecole des Mines de Nantes, Nantes

e-mail: pilme@lct.jussieu.fr

Une modélisation correcte des systèmes comportant des éléments lourds ($Z > 36$) nécessite la prise en compte des effets relativistes, mais généralement, seuls les effets scalaires (indépendant du spin de l'électron) sont inclus au travers de pseudopotentiels. Cependant, plusieurs études ont montré qu'il est souvent nécessaire d'inclure le couplage spin-orbite (SO). Contrairement aux calculs relativistes tous-électrons, l'approche spin-orbite DFT implémentée dans le logiciel *NWChem*¹, fait usage de pseudopotentiels à 2 composantes (2c-DFT) ce qui présente l'avantage de permettre l'optimisation de systèmes de plusieurs dizaines d'atomes tout en prenant en compte explicitement le couplage SO (calculs quasi-relativiste). Dans ce contexte quasi-relativiste, nous présenterons une formulation originale de la fonction de localisation électronique ELF² et de sa topologie.^{3,4} Cette approche a été proposée pour permettre une analyse fine des schémas de liaisons de systèmes calculés au niveau 2c-DFT. Une première étude sur une série de molécules tests (At_2 , I_2) a montré qu'il est en effet possible d'évaluer directement les effets du couplage spin-orbite sur la structure électronique par les approches topologiques (analyse ELF et théorie *Atoms in Molecules*). Des résultats concernant l'étude des schémas de liaison du dernier des halogènes, l'Astate ($Z=85$) dans des composés modèles At-X ($X = F, Cl, Br, I$ et At) seront également présentés. En effet, les études théoriques de ce radioélément sont cruciales pour des futures applications thérapeutiques en médecine nucléaire, l'originalité de ces calculs tenant également au fait que sa chimie reste largement méconnue.

¹ *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers*, version 5.1.1; Pacific Northwest National Laboratory: Richland, Washington, 2008

² Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397-5403

³ B. Silvi, A. Savin *Nature* **1994**, *371*, pp. 683

⁴ J. Pilmé, E. Renault, T. Ayed, G. Montavon, and N. Galland. *JCTC*, **2012** *8* (9), 2985-2990