

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

MÉMOIRE DE MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Physique

Présenté par :

Tinhinane MAHIOUT

Thème

*Étude théorique de l'activation de la liaison C–Cl de la molécule
chlorométhane par les cations lanthanides Ce^+ , Pr^+ et Nd^+*

Devant le jury composé de :

SAAL	Amar	Maître de Conférences A	UMMTO	Président
AMAR	Anissa	Maître de Conférences B	UMMTO	Examinatrice
TALBI	Fatiha	Maître de Conférences B	UMMTO	Encadrant
INGRACHEN	Fazia	Maître de Conférences B	UMMTO	Co-encadrant

Soutenu le 08/07/2019

Dédicace

Je dédie ce travail à la mémoire de mon père qui aurait été très fier de moi s'il était encore de ce monde, et à ma chère mère qui m'a toujours soutenue, à mon chère marie qui m'a beaucoup encouragé. À mon frère et mes sœurs qui ont été toujours là pour moi, à ma belle-famille, et à mes petits neveux pour les bons moments qu'on partage ensemble ainsi qu'à mes amis et camarades d'étude.

Remerciements

Je remercie Mme Talbi Fatiha qui m'a dirigé avec beaucoup de patience pour réaliser ce mémoire de master. Elle m'a beaucoup aidé et encouragé, je la remercie pour sa disponibilité, sa générosité et le partage de ses connaissances.

Pareillement, je remercie vivement Mme Ingrachen Fazià qui a co-dirigé ce travail

Mes remerciements vont également à Mme Amar Anissa Maître de conférences à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) et à Mr Saal Amar Maître de conférences à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) pour avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, je remercie chaleureusement tous les membres de ma famille pour le soutien indéfectible qu'ils m'ont apporté. Merci à mes frères et sœurs pour leur soutien exceptionnel.

Merci à mon cher mari qui m'a beaucoup soutenu. Merci à mes petits neveux. Mes remerciements sont également dédiés à mes proches amies.

Sommaire

Introduction Générale	3
Chapitre 1. Rappels théoriques	5
I. Equation de Schrödinger	6
II. Approximation de Born-Oppenheimer	6
III. Approche de Hartree	7
IV. Approche de Hartree-Fock	7
V. Energie de corrélation	9
VI. Théorie de la fonctionnelle de la densité	9
VI.1. Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	9
VI.2. Méthode de Thomas-Fermi	11
VI.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	11
VI.4. Equations de Kohn et Sham	12
VI.5. Résolution des équations de Kohn-Sham	13
VI.6. Méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité	13
a. Approximation de la densité locale.....	13
b. Approximation GGA (Generalized Gradient Approximation).....	13
Chapitre 2. Méthodologie	15
I. Code de calcul ADF.....	16
II. Les fonctions de base de Slater	16
III. Approximation du «cœur gelé »	17
IV. Energie Totale de liaison TBE	17
V. Optimisation de géométries	18
VI. Charges	18
VII. Effets relativistes	18
VII. Détail des calculs	19
Chapitre 3. Activation de la liaison C-Cl de CH₃Cl par les monocations lanthanides	22
I. Réactions étudiées	23
II. Description des réactifs	24
II.1. La molécule chlorométhane	24
II.2. Les cations de Lanthanides	25
III. Structure géométrique des états stationnaires	27
IV. Profils énergétique des réactions étudiées	31

Tables des matières

V. Mécanisme de la réaction $\text{Ln}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$	34
VI. Evolution des charges au cours de la réaction	36
VII. Analyse des orbitale moléculaire frontières (OMF)	40
Conclusion	43
Références bibliographiques	44

Introduction Générale

L'activation des liaisons inertes telles que C-H, C-C et C-F a été un domaine largement investi [1-5] depuis la découverte du rôle de médiation des métaux de transition dans ce phénomène. Parmi les premières études, Janowics et al. [6] ont établi en 1982 l'activation de la liaison C-H d'un hydrocarbure saturé R-H par un complexe d'iridium à travers le mécanisme d'addition oxydante (additive-oxydation). Concernant les lanthanides et les actinides, qui forment les deux dernières séries du tableau périodique, que ce soit dans leur état atomique neutre ou cationique aussi bien que sous formes de complexes, ont montré une grande capacité à activer ces liaisons fortes. Ainsi, les complexes de lutécium $\text{Lu}(\text{Cp}^*)_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{H}$) ont montré une aptitude à activer les liaisons sp^2 et $\text{sp}^3\text{C-H}$ ainsi que la liaison $\text{sp}^3\text{C-H}$ du méthane [7]. Les mono-cations lanthanides présentent aussi un intérêt considérable dans les réactions d'activation de ces liaisons même si les études que ce soient expérimentales ou théoriques restent difficiles à entreprendre [8-9]. En effet seules des réactions en phase gazeuse des ions lanthanides avec des hydrocarbures cycliques et celles de quelques ions actinides ont été étudiées par le groupe de Gibson en utilisant des techniques de spectrométrie de masse [10]. Sur le plan théorique, plusieurs facteurs sont à l'origine du nombre relativement restreint d'études, notamment la question de la présence de couches ouvertes (4f pour les lanthanides et 5f pour les actinides) et celle associée aux effets relativistes [11]. Ainsi, la compréhension du mécanisme d'activation des liaisons fortes d'hydrocarbures, en particulier les liaisons C – F et C – Cl, par les mono-cations de lanthanides, reste une tâche complexe pour les chimistes théoriciens et les expérimentateurs [12-14]. Parmi les rares études, la réactivité des ions lanthanides en phase gazeuse pour l'activation des liaisons C – H et C – F et des ions d'actinides pour l'activation des liaisons C – H et C – C a fait l'objet d'une attention particulière depuis la fin des années 90. Ainsi, en 1996, Cornehl et ses collaborateurs [15] ont entrepris une étude expérimentale sur la réactivité en phase gazeuse de cations de lanthanides avec des hydrocarbures fluorés en utilisant la spectroscopie de masse par résonance cyclotron ionique. Ils ont conclu que l'activation de la liaison C – F provient principalement de l'abstraction de l'atome de F via le «mécanisme du harpon». Une décennie plus tard, dans leur étude expérimentale, Koyanagi et ses collaborateurs [16] ont mis en évidence le mécanisme d'insertion – élimination se produisant dans l'activation de la liaison C – F par les cations de

lanthanides (à l'exception de Pm^{+}) grâce à la spectrométrie de masse en tandem plasma / flux d'ion. La réactivité des mono-cations de lanthanides vis-à-vis de la molécule CH_3Cl est un domaine peu étudié expérimentalement et quasiment inexistant sur le plan théorique. Parmi les rares investigations expérimentales, Zhao et son équipe [17] ont pu réaliser cette réaction entre les cations de lanthanides et la molécule chlorométhane à l'état gazeux en utilisant spectromètre de masse à couplage plasma inductif en tandem avec un tube à flux d'ions sélectionnés et ont pu montrer que les cations de lanthanides du début de la série sont plus réactifs vis-à-vis de l'activation de la liaison C-Cl. Dans le présent travail, nous allons explorer cette réaction mais d'un point de vue théorique, basé sur la DFT relativiste en s'intéressant plus particulièrement aux lanthanides Cérium, Praséodyme et Néodyme dans leur forme cationique, Ce^+ , Pr^+ et Nd^+ .

Ce manuscrit est présenté sous forme de trois chapitres, le premier est consacré à la description des bases théoriques sur lesquelles est fondée cette étude, le deuxième à la définition de la méthodologie suivie pour les différents calculs et le dernier à l'exposition et interprétation des résultats. Le manuscrit se termine par une conclusion générale.

Chapitre 1. Rappels théoriques

I. Equation de Schrödinger

En chimie moléculaire, le but fondamental de toute méthode quantique est basé sur la résolution de l'équation dite de Schrödinger [18] indépendante du temps. Nous pouvons alors écrire l'équation suivante, pour laquelle l'opérateur Hamiltonien associé à l'énergie de l'état stationnaire E se nomme \hat{H} et Ψ est une fonction propre.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

\hat{H} est l'opérateur Hamiltonien qui est une grandeur essentielle puisqu'il contient toutes les informations relatives au système étudié (énergie cinétique, potentielle,...) et permet donc le calcul de la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$, fonction des coordonnées des électrons et des noyaux.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{\alpha}^M -\frac{1}{2}\nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{\alpha<\beta}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}$$

L'équation de Schrödinger peut être résolue avec exactitude pour des systèmes simples à un seul électron tel que l'Hydrogène, pour des systèmes plus complexes tout l'enjeu est d'introduire des approximations judicieuses afin de parvenir à des résultats satisfaisants et réalistes.

II. Approximation de Born-Oppenheimer

La première de ces approximations a été proposée par Born et Oppenheimer [19]. Elle consiste à prendre en compte l'énorme différence de masse qui existe entre le noyau et l'électron (la masse d'un seul nucléon est environ 1800 fois supérieure à celle d'un électron).

Tout système composé de M noyaux et de N électrons peut donc être vu comme étant formé de noyaux quasiment fixes dans l'espace. Grâce à cette première approximation, il

est possible de passer d'un problème à $N+M$ particules au problème plus simple de N électrons subissant le potentiel externe des noyaux, qui devient accessible.

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i \dots \vec{r}_N; \vec{R}_1 \dots \vec{R}_i \dots \vec{R}_M) = \psi e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i \dots \vec{r}_N) * \psi n(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_i \dots \vec{R}_M) \quad (3)$$

III. Approche de Hartree

Dans cette approche Hartree a tenté de résoudre le problème de l'atome réel sur la base du cas mono-électronique en exprimant la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions d'onde mono-électroniques [20] (spin-orbitales) décrivant l'état de chaque électron :

$$\psi = \prod_i \phi_i \quad (4)$$

Dans cette approximation, dite « orbitale », les électrons sont traités comme étant des particules indépendantes, chacune se déplaçant dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons.

IV. Approche de Hartree-Fock

Le produit de Hartree ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, or une fonction d'onde doit satisfaire le principe d'antisymétrie. Pour palier à ce problème, Slater proposa d'écrire la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [21] :

$$\psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (5)$$

L'approximation de Hartree-Fock [22] consiste à résoudre l'équation (1) associée à l'hamiltonien électronique \hat{H} du système selon le principe variationnel [23]. La fonction d'onde ψ est construite sous la forme d'un déterminant de Slater. L'énergie du système est donnée par la relation :

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_i \hat{h}(i) | \psi \rangle + \langle \psi | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle = \sum_i \hat{h}_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}] \quad (6)$$

Dans laquelle, \hat{h}_i, \hat{J}_{ij} et \hat{K}_{ij} représentent respectivement les intégrales de cœur, coulombienne et d'échange données.

\hat{h}_i représente l'énergie d'un électron i décrit par l'orbitale moléculaire ϕ_i :

$$\hat{h}_i = \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \right| \phi_i \right\rangle \quad (7)$$

\hat{J}_{ij} représente la répulsion d'un électron 1 décrit par la spin-orbitale ϕ_i avec un électron 2 décrit par la spin-orbitale ϕ_j :

$$\hat{J}_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_i(1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_j^*(2) \phi_j(2) dr_1 dr_2 \quad (8)$$

\hat{K}_{ij} est de nature purement quantique et n'a pas d'équivalent classique. Elle est la conséquence de l'anti-symétrisation de la fonction d'onde.

$$\hat{K}_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_j^*(2) \phi_i(2) dr_1 dr_2 \quad (9)$$

La minimisation de l'énergie passe par la résolution des équations de Hartree-Fock qui sont des équations aux valeurs propre de l'opérateur de Fock mono-électronique f_i :

$$\hat{f}_{(i)} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (10)$$

L'expression de $\hat{f}_{(i)}$ s'écrit généralement sous la forme condensée suivante :

$$\hat{f}_{(i)} = \hat{h}_{(i)} + \sum_j [\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)]$$

Les deux termes bi-électroniques, \hat{J} et \hat{K} , sont respectivement les opérateurs coulombiens de Hartree et d'échange de Fock-Dirac et sont définis par leurs actions sur une spin-orbitale quelconque $\phi_i(1)$:

$$\text{Opérateur de coulomb : } \hat{J}_j(1) \phi_i(1) = \left[\int \phi_j^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_j(2) dr_2 \right] \phi_i(1) \quad (11)$$

$$\text{Opérateur d'échange : } \hat{K}_j(1) \phi_i(1) = \left[\int \phi_j^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_i(2) dr_2 \right] \phi_j(1)$$

où dr_2 indique que l'intégration se fait sur les variables d'espace et de spin de l'électron 2

Les équations de Hartree-Fock diffèrent de celle de Hartree par le terme d'échange. L'énergie électrostatique de coulomb se retrouve réduite d'une quantité appelée énergie

d'échange qui rend compte de fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment.

V. Energie de corrélation

Physiquement le mouvement d'un électron n'est pas indépendant du mouvement des autres électrons en raison de la répulsion qu'il subit. En aucun cas un déterminant de Slater, utilisé dans la méthode de Hartree-Fock, ne permet de rendre compte correctement de ce mouvement électronique corrélé.

En effet l'approximation de Hartree-Fock n'exclut pas que deux électrons de spins opposés puissent se trouver au même endroit. Considérons un système dans lequel deux électrons occupent deux orbitales moléculaire φ_1 et φ_2 nous pouvons écrire le déterminant de Slater associé et calculer la probabilité de trouver l'électron 1 en r_1 et 2 en r_2 . En supposant que les Fermions ont le même spin, la probabilité après « intégration » sur le spin, de trouver ces deux particules au même endroit est nulle.

En revanche, si les spins sont différents la probabilité de trouver au même endroit les deux particules n'est pas nulle, ce qui est physiquement inacceptable. Energie due a cette corrélation est dite énergie de corrélation et elle est définie par :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (12)$$

E_{HF} étant toujours supérieure à l'énergie exacte, E_{corr} est donc une quantité négative.

VI. Théorie de la fonctionnelle de la densité

VI.1. Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La théorie de la fonctionnelle de la densité dans sa formulation donnée par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham constitue l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

Elle est reconnue comme une méthode alternative (aux méthodes de Hartree-Fock et post Hartree-Fock) car elle simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger en considérant comme quantité de base, pour la description d'un système, sa densité électronique ρ qui ne dépend que de trois variables $r(x, y, z)$.

En 1964, Hohenberg et Kohn, dans l'optique de réduire la charge d'un calcul d'un problème à N électrons interagissant, publièrent deux théorèmes dans lesquels ils démontrent que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour décrire les propriétés d'un système.

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V(\vec{r}) \rightarrow \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (13)$$

Le problème à N corps est ainsi reformulé en un problème mono-corps à trois variables avec pour paramètre la densité électronique ρ .

Les applications pratiques ont été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham qui ont proposé, en 1965, un set d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock, à partir desquelles il est, en principe, possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

En écrivant que la variable est la densité électronique ρ , on arrive à l'expression de l'énergie telle que proposée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

$$E_{exacte}(\rho) = E_{Hartree}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (14)$$

La tâche de la DFT est de proposer la meilleure fonctionnelle possible pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$.

Aujourd'hui, La DFT a fait ses preuves, en tant que technique qui prédit des résultats avec une bonne précision pour beaucoup de systèmes, pour un coût de calcul relativement faible et on la retrouve dans un grand nombre de publications scientifiques. On utilise la DFT pour optimiser les géométries, étudier la structure électronique des molécules, explorer la réactivité, déterminer les constantes spectroscopiques, pour simuler des spectres, ...etc

Avant d'exposer les principes généraux de la DFT, nous allons succinctement décrire une méthode plus ancienne, basée elle aussi sur le calcul de la densité. Il s'agit du modèle de Thomas-Fermi qui a initié la DFT.

VI.2. Méthode de Thomas-Fermi

L'hypothèse sur laquelle repose le modèle de Thomas-Fermi [24,25] consiste à assimiler le nuage électronique à un gaz uniforme d'électrons indépendants n'interagissant pas entre eux. Dans ce cadre, l'énergie cinétique des électrons est fonction de la densité électronique. Elle est calculée en faisant l'approximation que chaque élément de volume a une densité uniforme localement.

$$T_{TF}(\rho) = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d^3r \quad \text{avec} \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871 \quad (15)$$

En utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron, l'énergie totale d'un atome est :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d^3r - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}|} d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (16)$$

Les résultats obtenus avec cette théorie sont médiocres, et ceci malgré les nombreuses tentatives d'amélioration.

VI.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn démontrent que l'énergie d'un système ne dépend que de sa densité électronique. Ce premier théorème [26,27] établit la correspondance univoque entre le potentiel externe et la densité $\rho(r)$.

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (17)$$

Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn ont établi le principe variationnel pour l'énergie, en montrant que la densité électronique du système à l'état fondamental ρ_0 est celle qui minimise la fonctionnelle énergie totale d'un système.

Etant donné que l'état fondamental n'est pas dégénéré, il existe une seule fonction d'onde qui mène à la densité $\rho_0(\vec{r})$ et que cet état possède l'énergie totale la plus basse.

$$E[\rho_0] < E[\rho] \forall \rho \neq \rho_0 \quad (18)$$

VI.4. Equations de Kohn et Sham

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn permet d'écrire l'énergie du système interagissant à l'aide de fonctionnelles :

$$E_1 = E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (19)$$

Les termes $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ sont inconnus.

En 1965, Kohn et Sham ont pu contourner le problème de ces fonctionnelles d'énergie \underline{c} inconnues, en remplaçant le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif de N particules indépendantes évoluant dans un potentiel externe effectif [28,29], appelé potentiel de Kohn-Sham, avec la condition que les deux hamiltoniens des deux systèmes donnent la même densité électronique.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (20)$$

$\phi_i^{KS}(\vec{r})$ sont les orbitales de Kohn-Sham obtenues en résolvant l'équation :

$$\hat{H}_{KS} \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \left(\hat{T} + \hat{V}_{KS}(\vec{r}) \right) \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right) \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (21)$$

Où \hat{V}_{KS} est le potentiel effectif de Kohn-Sham :

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext} + V_{Hartree} + V_{xc} \quad (22)$$

V_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation défini aussi comme étant la dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$ par rapport à la densité:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (23)$$

Où le terme $E_{xc}[\rho]$ regroupe la différence d'énergie cinétique entre le système réel et le système fictif ainsi que la partie purement quantique de la répulsion électronique.

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (24)$$

VI.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

Le potentiel effectif de Kohn-Sham dépend de la densité électronique, elle-même calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui, à leur tour, dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, ... etc. Cette approche conduit donc à un traitement auto-cohérent: en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus. Pour traiter ces équations, les orbitales de Kohn-Sham doivent être développées sur une base de fonctions. Les fonctions de bases de type atomique (fonctions de Slater) sont exposées brièvement en fin de cette partie.

VI.6. Méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité

a. Approximation de la densité locale

Une façon simple, mais étonnamment efficace est d'utiliser une fonction d'échange et de corrélation d'un système où la densité d'électron serait uniforme. Une densité uniforme est un cas simple et qui peut être traité analytiquement.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3r \quad (25)$$

ε_{xc} désigne l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ .

b. Approximation GGA (Generalized Gradient Approximation)

L'approche LDA est fondée sur le modèle du gaz d'électrons homogène et suppose donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized Gradient Approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais

également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[\rho] &= \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho|\nabla\rho, \dots) \\ &= \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho) F_{xc}(\rho|\nabla\rho, \dots) \end{aligned} \quad (26)$$

où F_{xc} est une fonction sans dimension

c. Fonctionnelles hybrides

Une autre famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation est celle des "fonctionnelles hybrides" introduites par Becke en 1993. Elles ont la particularité de faire intervenir une fraction de l'énergie d'échange, calculée au niveau Hartree-Fock.

$$E_{xc} = \int_0^1 E_{xc}^\lambda d\lambda \quad (27)$$

où E_{xc}^λ est l'énergie potentielle d'échange-corrélation à λ donné paramètre inter-électronique de force de couplage variant de 0 à 1

Pour $\lambda = 1$, le système électronique est interagissant. La fonctionnelle d'échange corrélation peut être assimilée à la fonctionnelle GGA.

Pour $\lambda = 0$, on retrouve le système non interagissant de Kohn-Sham incluant l'échange exact et ayant la même densité ρ .

Chapitre 2. Méthodologie

I. Code de calcul ADF

Le programme ADF moléculaire (Amsterdam Density Functional), développé à l'université de Vrije à Amsterdam par Baerends et collaborateurs [30], permet d'étudier les molécules en phase gazeuse ou en solution pour tous les éléments du tableau périodique. Les méthodes relativistes (ZORA et spin-orbite) sont implémentées dans ce programme qui utilise des bases d'orbitales de Slater parfaitement adaptées pour le traitement des systèmes moléculaires contenant des éléments lourds. Ce programme utilise l'approximation du « cœur gelé ».

Ce logiciel, permettant la résolution des équations de Kohn-Sham, propose un très grand nombre de fonctionnelles. Par défaut, les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilk et Nusair, alors que les corrections de gradient de l'échange et de la corrélation sont apportées par les fonctionnelles GGA, telles que celle de Becke B88 et de Perdew que nous avons utilisé dans notre étude (voir chapitre I). Les autres propriétés utilisées et implémentées dans ce logiciel sont exposées dans ce qui suit.

II. Les fonctions de base de Slater

ADF emploie les fonctions de type Slater (STO). Ces orbitales de Slater ressemblent plus aux véritables orbitales atomiques que les orbitales de type Gaussien (GTO). La forme analytique des fonctions de Slater est donnée par :

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N(n, l, \zeta) r^{n^*-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

où r , θ , et φ sont les coordonnées sphériques de l'électron repéré par rapport au centre, n^* , l et m représentant les trois nombres quantiques (nombre quantique principal effectif, moment angulaire et moment magnétique); ζ est l'exposant de Slater.

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques habituelles et N la constante de normalisation.

III. Approximation du «cœur gelé»

Une grande partie des propriétés physico-chimiques des systèmes dépend beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur. On peut supposer que les électrons de cœur ne sont que peu affectés par l'environnement et sont donc équivalents à ceux dans l'atome isolé. L'approximation du cœur gelé consiste à conserver tous les électrons, en maintenant constantes (ou gelées) les orbitales des électrons de cœur, lors du calcul de la fonction d'onde du système. Cette approximation permet de réduire le nombre d'électrons à traiter lors d'un calcul de corrélation électronique.

Pour assurer l'orthogonalité entre les orbitales de cœur et les fonctions de base de valence, utilisées dans les équations SCF, ces dernières sont explicitement orthogonalisées au cœur gelé. Ceci est réalisé en ajoutant à l'ensemble de valence une série de fonctions, dites fonctions de cœur auxiliaires, précisément une pour chaque orbitale de cœur gelé. Chaque fonction de valence est alors remplacée par :

$$\chi_i^{valence} \rightarrow \chi_i^{valence} + \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu}^{coeur}$$

Dans notre étude, comme le nombre d'atome intervenant dans la réactivité des ions lanthanides avec la molécule CH₃Cl n'est très important, nous n'avons pas figé les orbitales des électrons de cœur, autrement dit, nous avons effectué un calcul tous-électrons.

IV. Energie Totale de liaison TBE

A l'instar des codes classiques de chimie quantique, le logiciel ADF donne accès à la quasi-totalité des observables d'un système. Une de ses particularités est de ne calculer que l'énergie totale de liaison de la molécule. Pour une molécule AB, par exemple, cette quantité est donnée par la différence entre l'énergie de la molécule et celle des atomes A et B, pris individuellement:

$$\Delta E = E(AB) - E(A) - E(B)$$

Cette dernière est décomposée en termes individuels, qui sont des quantités chimiquement intuitives, telles que l'énergie électrostatique, la répulsion de Pauli et les

interactions orbitales. La procédure de calcul de l'énergie de liaison, qui s'appuie sur des « états de transition étendus » (ETS), a été mise au point par Ziegler [31].

V. Optimisation de géométries

L'optimisation de la géométrie a été mise en application dans ADF par Ziegler et autres [32]. Les premières dérivées de l'énergie par rapport aux déplacements des noyaux sont calculées analytiquement pour une géométrie particulière à la fin du processus SCF. Elles sont utilisées pour identifier les points stationnaires sur la surface d'énergie, notamment pour l'optimisation automatique de la structure moléculaire. Ceci est effectué via un procédé itératif type-Newton, basé sur une approximation locale quadratique de la surface d'énergie et une estimation initiale du Hessian ; à chaque étape dans l'optimisation, l'évaluation du « vrai » Hessian est approchée en utilisant la différence des gradients courants et précédents par rapport à la différence dans les géométries.

VI. Charges

Les charges (qui ne sont pas des observables physiques) sont calculées selon plusieurs schémas : analyse de charges de Mulliken [33] (qui reste très approximative du fait de sa forte dépendance de la base utilisée), celles de Voronoi et Hirshfeld [34] qui s'accordent bien avec l'intuition chimique. D'autres outils fournis également par ADF permettent entre autres de calculer les indices d'ordre de liaison (Nalewajski-Mrozek) [35] dont les résultats concordent bien avec l'expérience, même pour les complexes de lanthanides et d'actinides.

VII. Effets relativistes

Les effets relativistes sont liés au numéro atomique du noyau. Ils deviennent non négligeables à partir du potassium ($Z=19$) et il est donc nécessaire de les prendre en compte pour décrire correctement les lanthanides. L'origine de ces effets est l'augmentation de la vitesse des électrons de cœur. Lorsque cette vitesse atteint un dixième de la vitesse de la lumière, l'électron commence à avoir un comportement relativiste. Il est évident qu'afin d'obtenir une bonne description des réactions faisant intervenir des lanthanides, il est indispensable de tenir compte de ce genre d'effets. La

méthode la plus rigoureuse est de résoudre numériquement l'équation de Dirac, faisant intervenir l'Hamiltonien de Dirac relativiste [36,37].

Rappelons que l'effet relativistes manifeste dans la masse d'une particule par :

$$m = \frac{m_0}{(1 - (v/c)^2)^{1/2}}$$

m est la masse ressentie (appelée masse relativiste) d'une particule de masse au repos m_0 et animée d'une vitesse v , c étant la célérité de la lumière.

VII. Détail des calculs

Pour l'ensemble systèmes étudiés, les énergies et les géométries optimisées ont été entièrement déterminées au niveau DFT. Les calculs ont été entrepris en tenant compte des corrections relativistes au moyen de l'approximation ZORA (ZerothOrder Regular Approximation). La fonctionnelle Vosko-Wilk-Nusair (VWN) a été utilisée pour la partie LDA, les corrections du gradient pour l'échange et la corrélation, étant celles de Becke et Perdew BP86. Nous avons utilisé une base d'orbitales de valence de Slater (STO) de type Triple zêta augmentée d'une fonction de polarisation pour tous les atomes. L'approximation du cœur gelé (frozen-core) n'a pas été utilisée, il s'agit d'un calcul tout électron. Tous les composés ont été optimisés avec le formalisme "spin non restreint" et ont été pris sans contrainte de symétrie.

De nombreuses études théoriques ont montré que l'approche ZORA/BP86/TZP reproduit, de manière satisfaisante, les géométries expérimentales et les propriétés de l'état fondamental des complexes d'éléments f. Un résumé de la méthodologie utilisé est illustré par l'organigramme donné sur la figure 1.

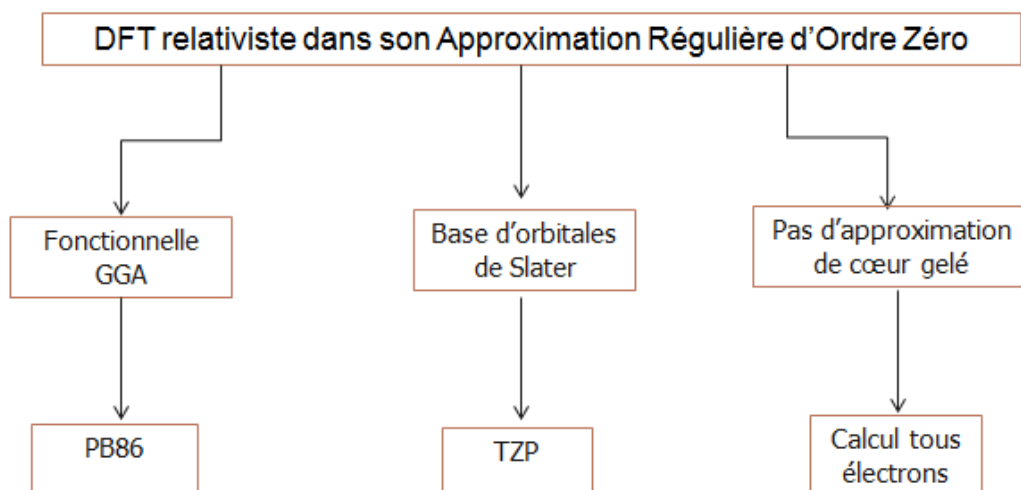


Figure 1. Organigramme illustrant la méthodologie suivie

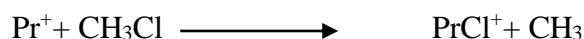
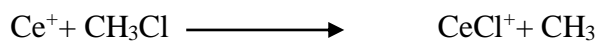
Chapitre 3. Activation de la liaison C-Cl de CH₃Cl par les monocations lanthanides

Dans cette étude, nous allons explorer l'aspect théorique de la réaction d'activation de liaison C-Cl par les mono-cations lanthanides Ln⁺ (Ln =Ce, Pr, Nd) moyennant la théorie de la fonctionnelle de la densité dans son approximation relativiste (DFT/BP86/ZORA) décrite précédemment. L'intérêt de cette étude est de remonter aux données du point de vue électronique que l'expérience ne peut pas fournir tel que les énergies d'activation, les états intermédiaires, répartition des charges et les différentes étapes de la réaction.

Ainsi grâce aux calculs Linear Transit (LT), les courbes énergétiques au cours de la réaction, autrement dit en fonction de la coordonnée de réaction ont été obtenus et les différents points stationnaires ont été optimisés et suivi d'un calcul de fréquences pour caractériser la nature de chaque point. Les minimas de cette courbe et qui correspondent aux états intermédiaires présentent des fréquences toutes positives alors que les maximas qui correspondent aux états de transition présentent une seule fréquence négative dans leur spectre.

I. Réactions étudiées

Les lanthanides ainsi que les actinides que ce soit dans leur état atomique neutre ou cationique aussi bien que sous formes de complexes, ont montré une grande capacité à activer les liaisons fortes telles que la liaison C-H, C-F et C-Cl. Beaucoup études que ce soit théoriques ou expérimentales ont été menées dans ce domaine. Seulement les études expérimentales sur l'activation de la liaison C-Cl de la molécule chlorométhane par les cations de lanthanides sont rares et l'aspect théorique sur cette réaction est pratiquement inexistant. Ainsi Zhao et son équipe ont pu expérimenter cette réaction entre les cations de lanthanide et la molécule du chlorométhane à l'état gazeux en utilisant spectromètre de masse à couplage plasma inductif en tandem avec un tube à flux d'ions sélectionnés et ont pu montrer que les cations de lanthanide du début de la série sont plus réactifs. Dans notre étude, nous avons repris cette réaction mais d'un point vue théorique en s'intéressant plus particulièrement aux lanthanides Cérium, Praséodyme et Néodyme dans leur forme cationique, Ce⁺, Pr⁺ et Nd⁺ dont les équations de réaction sont de la forme :



II. Description des réactifs

II.1. La molécule chlorométhane

La molécule de chlorométhane CH₃Cl a été optimisée selon la méthodologie basé sur la DFT décrite précédemment et comparé à la structure géométrique de la molécule méthane, CH₄, également optimisée selon la même méthode. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2.

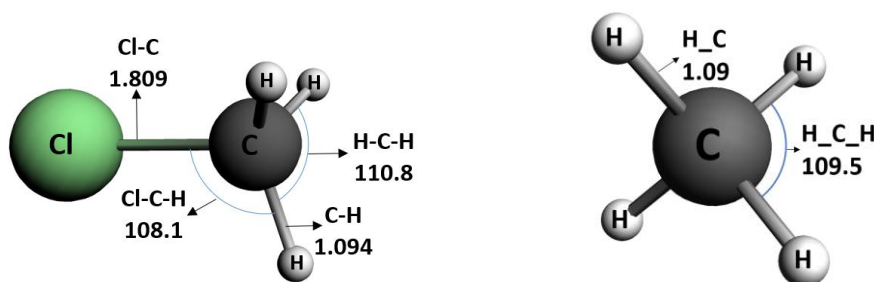


Figure 2: Structure géométrique optimisée de : a) CH₃Cl b)CH₄. Les longueurs de liaison sont en Å et les angles en °.

Comme le méthane, la molécule CH₃Cl possède une forme géométrique tétraédrique sauf que l'un des atomes de l'hydrogène est substitué pas l'atome du chlore. Les longueurs de liaison C-H dans le chlorométhane sont identiques et égale à 1.090 Å, la même valeur que celle des longueurs de liaison C-H dans la molécule CH₄. La longueur de liaison C-Cl est un peu plus longue que celle de C-H et est égale à 1. 809 Å. L'angle que forment les atomes H-C-H dans le chlorométhane vaut 110.8° et est légèrement

supérieure à celle formé par H-C-H dans le méthane (109,5°). D'un autre coté, l'angle formé par les atomes Cl-C-H est égale à 108,1°.

L'énergie TBE (Total Bonding Energy) correspondant à cette géométrie de l'état fondamentale est égale à -21.933 eV (-505.80 kcal/mol), supérieure à celle de la molécule de méthane -23.727 eV (-547.17 kcal/mol).

La molécule du chlorométhane est neutre et la distribution de charge sur les différents atomes la constituant a été déterminée selon la méthode d'Hirshfeld. Les charges nettes sur les atomes C, Cl et H sont respectivement - 0.068, - 0.087 et 0.052, les trois atomes d'hydrogène portant la même charge (-0.068).

Le spectre de vibrations de la molécule CH₃Cl a été aussi déterminé et montre qu'elle possède plusieurs modes de vibration dont les fréquences sont : 3093 cm⁻¹, 2994 cm⁻¹, 1439 cm⁻¹, 1342 cm⁻¹, 1004 cm⁻¹ et 698 cm⁻¹.

La fréquence 698 cm⁻¹ dont le pic est le plus intense dans le spectre de vibration correspond à l'élongation de la liaison C-Cl. Alors que la plus grande fréquence, 2994cm⁻¹, correspond à l'élongation des liaisons C-H₍₁₎, C-H₍₂₎, C-H₍₃₎.

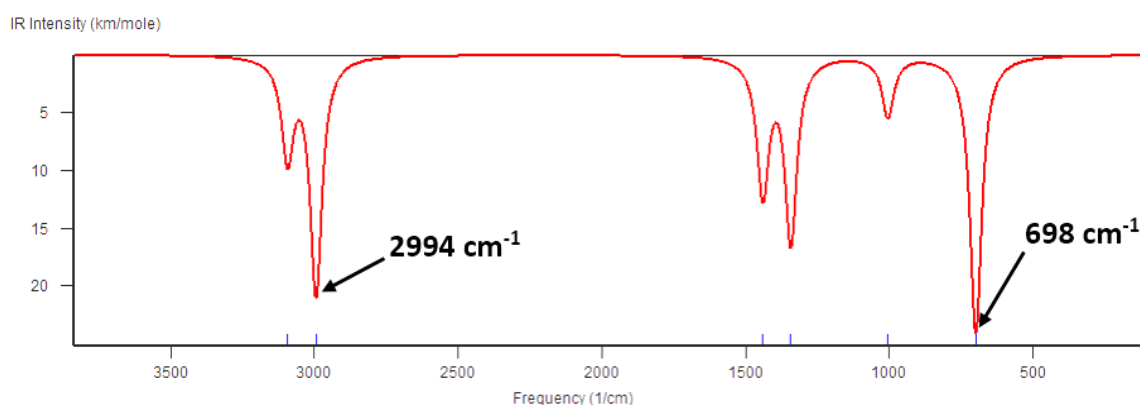


Figure 3. Spectre de vibrations de la molécule CH₃Cl

II.2. Les cations de Lanthanides

Les lanthanides sont une famille du tableau périodique comprenant 15 éléments, allant du lanthane dont le numéro atomique Z=57 au lutécium dont le numéro atomique Z= 71.

Ils tirent leur nom du lanthane, premier élément de la série, et sont désignés par le symbole chimique commun Ln. Ils sont caractérisés par un remplissage électronique progressif des orbitales 4f qui présentent un pouvoir d'écrantage relativement faible. Plus on avance dans la série, plus le numéro atomique augmente et plus les orbitales 4f se contractent à cause de la forte attraction du noyau. Ils présentent majoritairement un état d'oxydation 3 et forment des cations trivalents Ln⁺³ dont la chimie est très largement déterminée par leur rayon ionique, qui décroît régulièrement du lanthane (La) au lutécium (Lu).

L'effet relativiste dans cette famille de métaux est très important et on ne peut pas le négliger, par conséquent on en a tenu compte à travers l'approximation relativiste scalaire à l'ordre zéro 'ZORA'.

Dans les réactions d'activation de la liaison C-Cl du chlorométhane, nous avons considéré les trois cations de lanthanides Ce⁺, Pr⁺ et Nd⁺. Ils peuvent se présenter dans différents états de spin, leur état haut spin correspond à une multiplicité 2s+1 égale à 4 pour le Ce⁺, 5 pour le Pr⁺ et 6 pour Nd⁺ de configuration électronique de valence 4f¹5d², 4f³6s¹ et 4f⁴6s¹ respectivement. Leur énergie TBE a été calculée en tenant compte des effets relativistes et reportée dans le tableau 1. Parallèlement l'état de spin le moins élevé, correspondant à la multiplicité 2s+1 égale à 2 pour le Ce⁺, 3 pour le Pr⁺ et 4 pour le Nd⁺, a été aussi pris en compte et les énergies obtenues sont reportées dans le même tableau et comparées à celle de l'état haut spin.

Ln ^{+(2s+1)}	Ce ⁺ (4)	Ce ⁺ (2)	Pr ⁺ (5)	Pr ⁺ (3)	Nd ⁺ (6)	Nd ⁺ (4)
TBE en eV (kCal/mol)	4.272 (98.52)	4.450 (102.62)	3.308 (76.29)	3.577 (82.50)	2.237 (51.58)	2.414 (55.67)

Tableau 1. Energies électroniques des ions Ce⁺, Pr⁺ et Nd⁺ dans leurs états haut et bas spin

D'après le tableau nous remarquons que l'énergie diminue le long de la série des lanthanides étudiés d'une valeur égale à 4,272 eV (pour le Ce⁺) à une valeur égale à

2.237 eV (pour le Nd⁺) pour l'état haut spin et cette tendance est aussi observée dans l'état de spin le moins élevée.

Par ailleurs, on remarque que les énergies de l'état haut spin est inférieure à celle de l'état bas spin, ainsi, le Pr⁺ dans son état haut spin (2s+1=5) présente une énergie de 3.308 eV, inférieure à celle dans son état bas spin (2s+1=3) dont la valeur est égale à 3.577 eV. Cela montre que l'état fondamental de ces cations correspond à leur état haut spin, par la suite, nous nous sommes donc intéressés à l'étude des réactions de ces cations dans leur état haut spin avec la molécule CH₃Cl.

III. Structure géométrique des états stationnaires

Grâce aux calculs de transit linéaire (LT), qui consiste à considérer plusieurs points pour lesquels des optimisations géométriques sont effectuées selon un pas régulier, les points stationnaires de la surface d'énergie potentielles (minimas et états de transition) ont été identifiés et leurs structures correspondantes optimisées. Au moyen de calculs de coordonnées de réaction intrinsèques (IRC), nous nous sommes assurés que les états de transition obtenus relient leurs minima correspondants. Par ailleurs, les fréquences de vibration ont été calculées pour chaque structure, et on a pu vérifier que pour chaque état de transition, le spectre de vibration présente une seule fréquence imaginaire (fréquence négative en terme d'énergie), caractéristique de cet état. Ainsi, comme le montre la figure 4, les états de transition des réactions Ce⁺+CH₃Cl, Pr⁺+CH₃Cl et Nd⁺+CH₃Cl présentent chacune une fréquence négative, de valeur égale à -106 cm⁻¹, -241 cm⁻¹ et -230 cm⁻¹ respectivement. Ces fréquences négatives correspondent au mode "stretching", décrivant une élongation importante de la liaison C-Cl indiquant la rupture de cette dernière.

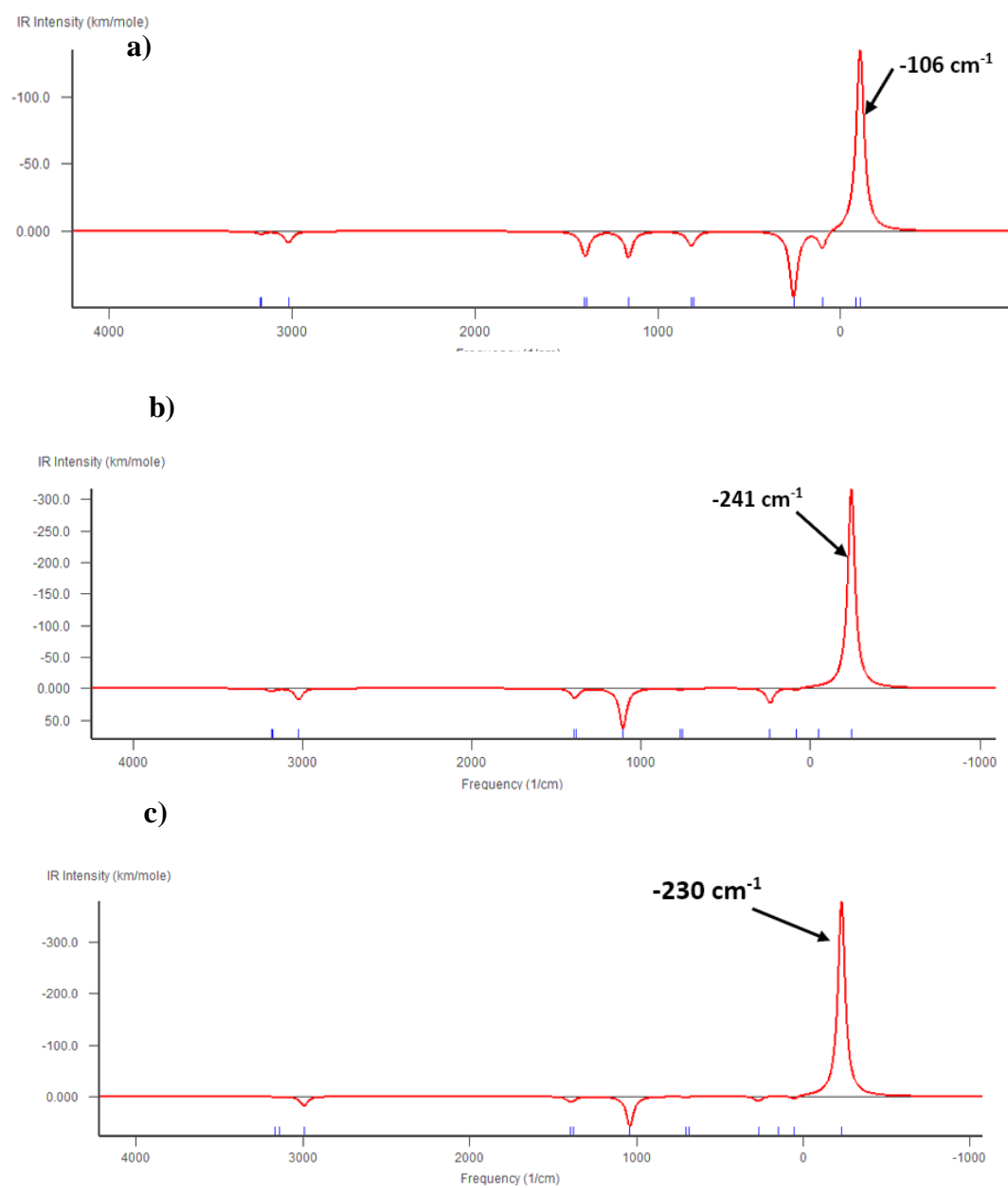


Figure 4. Spectres de vibration des états de transition (TS) des réactions: (a) Ce⁺+CH₃Cl. (b) Pr⁺+CH₃Cl. (c) Nd⁺+CH₃Cl

Les géométries des points stationnaires, pour chaque réaction, ont été optimisées et reportées sur la figure 5. Chaque réaction présente un état de transition, reliant deux états intermédiaires IM1 et IM2.

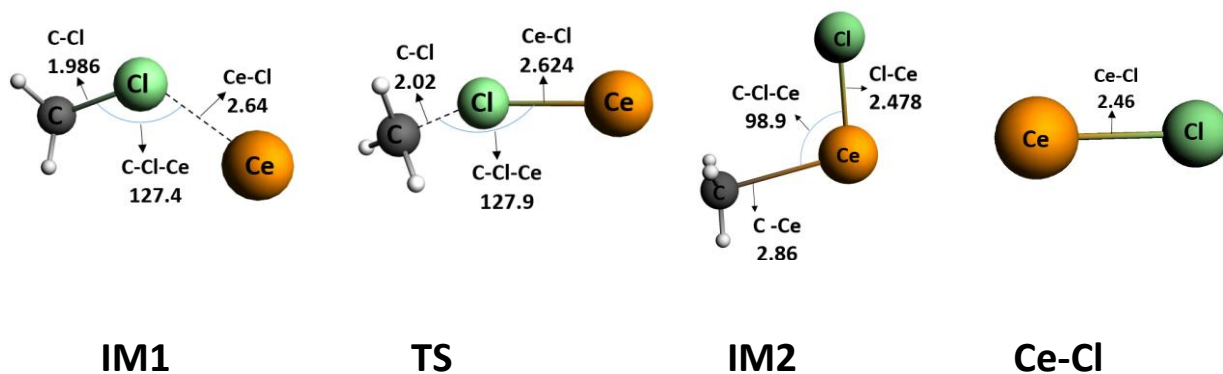
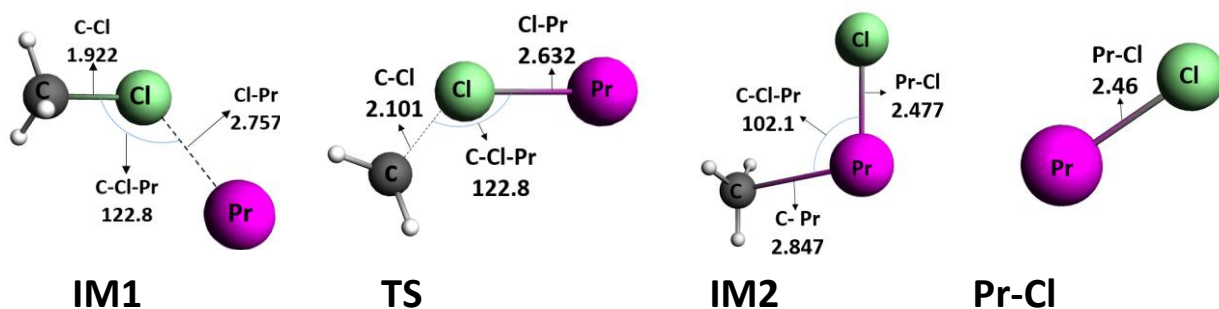
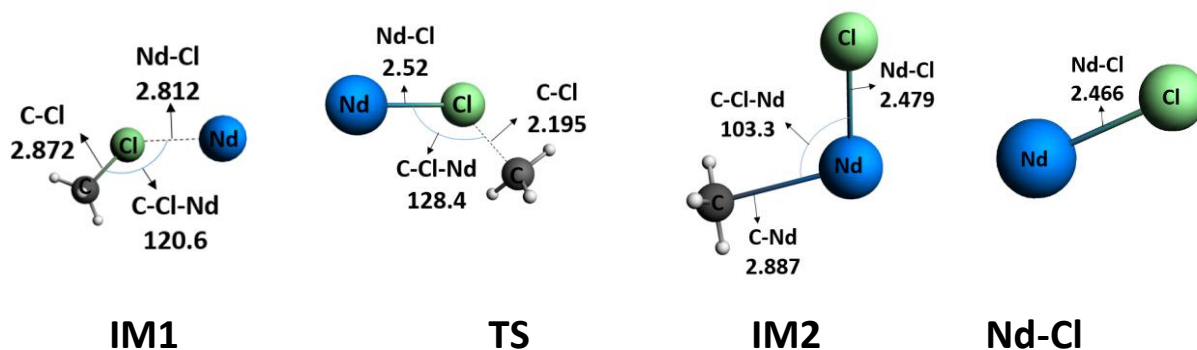
a) Ce⁺+CH₃Clb) Pr⁺+CH₃Clc) Nd⁺+CH₃Cl

Figure 5. Structures et paramètres géométriques des états stationnaires de la réaction $\text{Ln}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$

D'après cette figure on remarque que les longueurs de la liaison C-Cl, dans la réaction (a), augmentent au cours de la réaction et sont égales à 1.809 Å dans le réactif CH₃Cl, 1.986 Å dans l'état IM1, 2.02 Å dans le TS, indiquant la rupture de cette liaison. Contrairement aux longueurs C-Cl, la distance qui sépare Ce-Cl diminue au cours de la réaction indiquant la formation de la liaison, et est égale à 2.64 Å dans IM1, 2.62 Å dans TS, 2.47 Å dans IM2 et 2.46 Å dans le produit. L'angle que forment les atomes C-Cl-Ce vaut 127.4° dans IM1 et est légèrement inférieure à celui formé dans TS qui vaut 127.9°, l'angle formé par les atomes C-Ce-Cl dans l'IM2 est presque droit et vaut 98.9°.

Pour la réaction (b), on remarque que, comme dans la réaction (a), la distance séparant les atomes C-Cl augmente au cours de la réaction et est égale à 1.809 Å pour le réactif, 1.920 Å dans IM1, 2.101 Å dans TS et dans IM2, on remarque la rupture de la liaison C-Cl et la formation de la liaison Ce-Cl, les longueurs de la liaison Pr-Cl diminue aussi au cours de la réaction tout comme dans la réaction (a) et elle est égale à 2.757 Å dans IM1, 2.63 Å dans TS, 2.47 Å dans IM2 et 2.46 Å dans le produit. L'angle que forment les atomes C-Cl-Pr dans les deux états IM1 et TS sont identiques et égale à 122.8°, et l'angle formé par les atomes C-Pr-Cl vaut 102.1°, et est légèrement supérieure à celui formé par les atomes C-Ce-Cl dans la réaction (a).

Tout comme dans les deux réactions (a) et (b), dans la réaction (c) les longueurs de la liaison C-Cl augmentent au cours de la réaction et elles sont égales à 1.809 Å pour le réactif, 1.872 Å dans IM1, 2.195 Å dans TS et comme dans les deux réactions précédentes là aussi la liaison C-Cl se rompt et disparaît dans IM2 alors que la liaison Nd-Cl est pratiquement formée, d'un autre côté la distance séparant les atome Nd-Cl diminue au cours de la réaction comme dans les deux réaction (a) et (b) et est égale à 2.812 Å dans IM1, 2.52 Å dans TS, 2.47 Å dans IM2 et 2.460 Å dans le produit. L'angle formé par les atomes C-Cl-Nd dans IM1 est égale a 120.6° et il est supérieure dans TS avec une valeur de 128.4°, et l'angle formé par les atomes C-Nd-Cl vaut 103.3° est donc presque égale a celui formé par les atomes C-Pr-Cl dans la réaction (b).

On remarque que la longueur de la liaison entre les lanthanides (Ce, Pr et Nd) et Cl dans les produits sont voisines et égale à environ 2.460 Å, bien que la liaison Nd-Cl soit est légèrement supérieure avec une valeur de 2.470 Å.

Concernant l'entité CH₃ qui est formé à la fin de chaque réaction, sa structure géométrique a été aussi optimisée et représenté sur la figure 6.

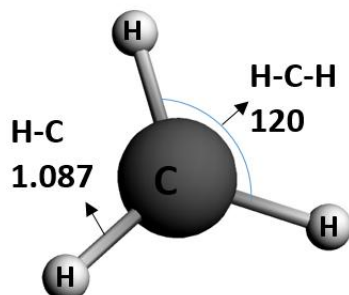


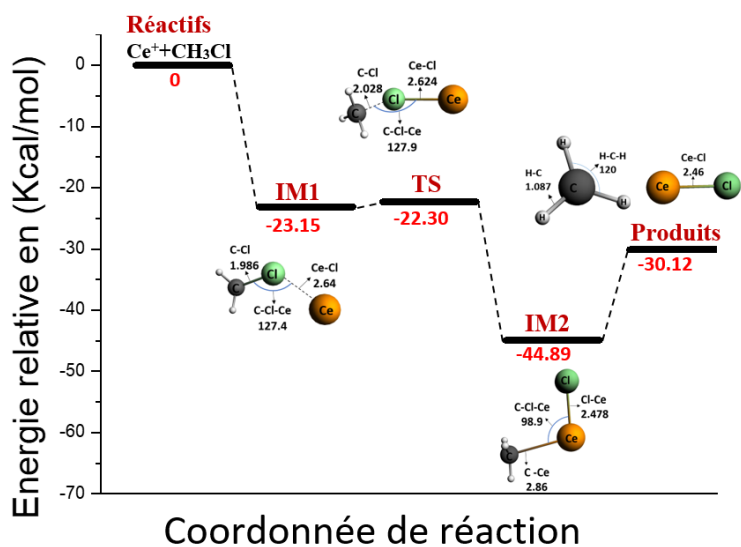
Figure 6. Structure et paramètres géométriques de CH₃

Ce produit supplémentaire, CH₃, possède une géométrie pyramidale dont les angles H-C-H sont identiques d'une valeur égale 120° et les longueurs de liaison C-H sont égales à 1.087 Å.

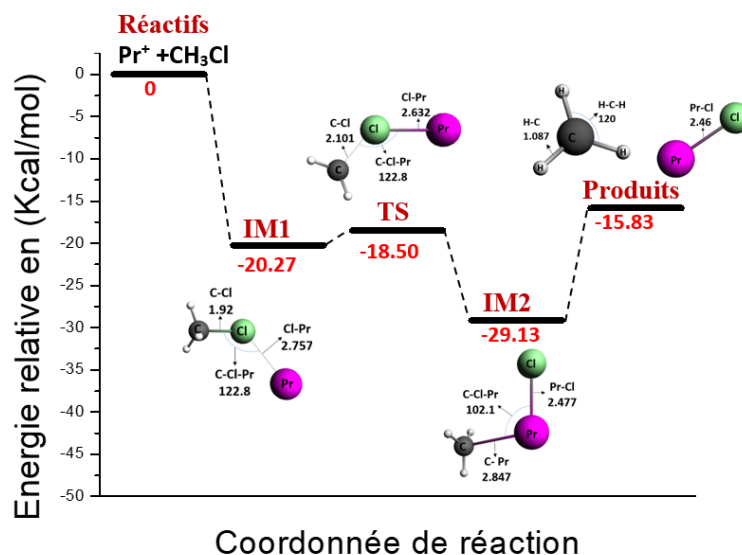
IV. Profils énergétique des réactions étudiées

Les énergies relatives des différentes structures des points stationnaires optimisées de chaque réaction ont été calculées et reportées sur des diagrammes énergétiques en fonction de la coordonnée de la réaction, qui dans cette étude correspond à la coordonnées C-Cl. Chaque diagramme représente le profil énergétique de chaque réaction et les énergies relatives sont calculées par rapport à l'énergie des réactifs de chaque réaction.

a) Ce⁺+CH₃Cl



b) Pr⁺+CH₃Cl



c) Nd⁺+CH₃Cl

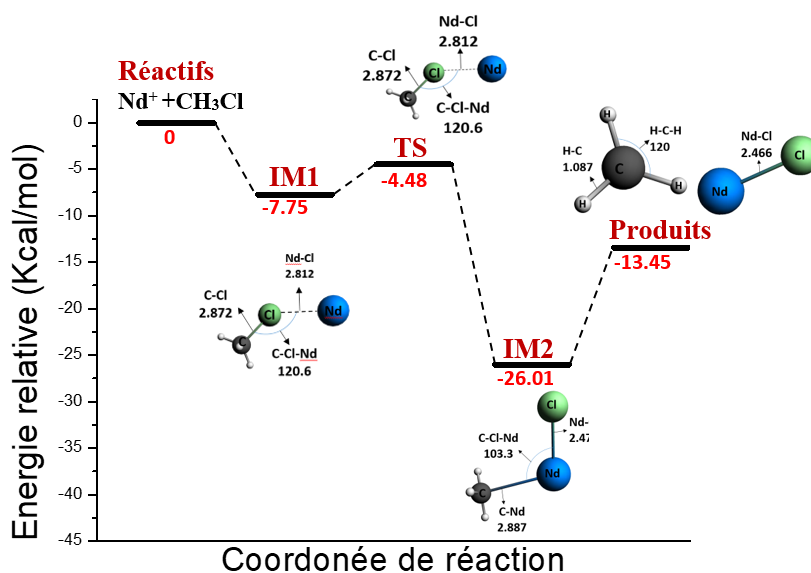


Figure 7 : Profils énergétiques des réactions : a)Ce⁺+CH₃Cl. b)Pr⁺+CH₃Cl. c)Nd⁺+CH₃Cl

D'après la figure 7, on remarque que les trois réactions présentent des profils énergétiques identiques. A partir des réactifs (Ln⁺: Ln=Ce, Pr et Nd et CH₃Cl) on obtient un état intermédiaire IM1 qui conduit à un état de transition avec une énergie supérieure à celle de IM1. Le TS, relie les deux états intermédiaire IM1 et IM2, qui présente une énergie la plus basse. Au terme de la réaction on obtient le produit LnCl⁺ et l'entité CH₃.

Les valeurs des énergies relatives des réactifs, IM1, TS et produits pour chaque réaction sont reportées dans le tableau 2.

Energie TBE (Gibbs)	Energie relative (énergie relative de Gibbs) kcal/mol					Energie d'activation ΔE(ΔG) kcal/mol
	Réactifs	IM1	TS	IM2	Produit	
Ce ⁺ +CH ₃ Cl	0 (0)	-23.15 (-28.91)	-22.30 (-27.97)	-44.89 (-54.49)	-30.12 (-47.10)	0.85 (0.94)
Pr ⁺ +CH ₃ Cl	0 (0)	-20.27 (-25.09)	-18.50 (-24.92)	-29.13 (-38.26)	-15.83 (-32.84)	1.55 (0.17)
Nd ⁺ +CH ₃ Cl	0 (0)	-7.75 (-12.756)	-4.48 (-11.33)	-26.01 (-36.23)	-13.45 (-30.46)	3.27 (1.43)

Tableau 2. Energies relatives des points stationnaires (réactifs, IM1, TS, IM2 et produits) pour chaque réaction

Les énergies d'activation en terme de l'énergie électronique ΔE et en terme de l'énergie de Gibbs ΔG ont été aussi calculées selon les équations suivantes et reportées dans la dernière colonne du tableau 2.

$$\Delta E = E_{\text{TBE}}(\text{TS}) - E_{\text{TBE}}(\text{IM1})$$

$$\Delta G = G(\text{TS}) - G(\text{IM1})$$

Les énergies de Gibbs ont été calculées grâce aux données thermodynamiques obtenues au moyen de calcul de fréquence telles que l'enthalpie H et l'entropie S à température ambiante T :

$$G = H - TS$$

Les résultats obtenus montrent que l'énergie électronique d'activation la plus basse (0.85 kcal/mol) correspond à la réaction Ce⁺+CH₃Cl et la plus haute à la réaction Nd⁺+CH₃Cl avec une énergie d'activation de 3.27 kcal/mol. Cela démontre que le cation de lanthanides Pr⁺ est le plus réactif vis à vis de l'activation de la liaison C-Cl de la molécule chlorométhane et le cation Nd⁺ est le moins réactifs parmi la série de cations de lanthanides étudiées, alors que le cation Ce⁺ présente une réactivité intermédiaire avec une énergie d'activation de 0.94 kcal/mol. Cependant, le cation Pr⁺, d'un point de vue thermodynamiquement, est le cation le plus réactif vu qu'il présente une hauteur de barrière d'activation ΔG la plus faible dans la série étudiée, d'une valeur égale à 0.17 kcal/mol.

Dans toute les réaction, l'énergie des produits sont inférieures à celles des réactifs. Les énergies de réactions données par la différence entre l'énergie libre (Gibbs) des produit et celles des réactifs ($\Delta G^\circ = G_{\text{produits}} - G_{\text{réactifs}}$) montrent que la réaction Ce⁺+CH₃Cl présente une énergie de réaction la plus élevée (en valeur absolue), autrement dit un caractère exergonique le plus important (- 47.10 kcal/mol) alors que la réaction Nd⁺+CH₃Cl est moins exergonique et est caractérisé par une énergie de réaction (-15.83 kcal/mol).

V. Mécanisme de la réaction Ln⁺+CH₃Cl

La forte réactivité des cations de lanthanide vis-à-vis des liaisons fortes telles que C-H et C-F a été révélée par plusieurs études que ce soient expérimentales ou théoriques. Ces dernières mettent en évidence plusieurs processus et mécanismes réactionnels à travers des étapes bien caractéristiques de chaque type de mécanisme au cours du chemin réactionnel. Il a été démontré que l'activation de la liaison C-F du fluorométhane (CH₃F) par les cations de lanthanides peut se produire selon deux mécanismes principaux. Le mécanisme Harpon décrit par le schéma 1:

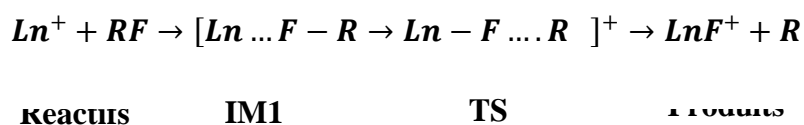


Schéma 1: Le mécanisme harpon de la réaction Ln⁺+RF

Ce mécanisme est assimilé à une abstraction directe de l'atome du fluor de la molécule CH₃F par le cation de lanthanide Ln⁺. Il est caractérisé par la présence d'un seul état intermédiaire IM1 et l'état de transition relie directement le IM1 aux produits LnF⁺+CH₃. L'IM1 présente une structure linéaire, l'angle formé par C-F-Ln est voisin de 180°.

Le deuxième processus se produit selon le mécanisme insertion-élimination décrit à travers le schéma 2:

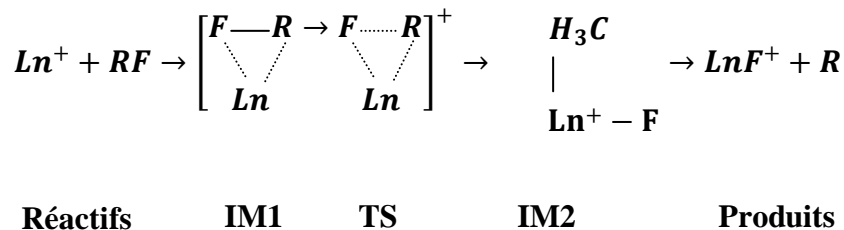


Schéma 2: Le mécanisme insertion-élimination de la réaction Ln⁺+RF

Il est caractérisé par la présence de deux intermédiaires IM1 et IM2 relié par un état de transition. L'état IM1 présente une structure non linéaire sous forme d'une géométrie cyclique à trois chaînons. Comme le IM1, le TS présente aussi une géométrie cyclique à trois chaînons mais cependant avec une distance F-C plus importante et une distance F-Ln moins importante comparés celles dans la structure IM1 respectivement, conduisant ainsi à la formation du complexe d'insertion IM2 où le métal central est relié à l'atome du fluor F et à l'entité CH₃. Cette structure d'insertion IM2, présente un angle voisin de 90° et se transforme au terme de la réaction en LnF⁺ en produisant le radical CH₃.

En confrontant nos réactions à ces deux mécanismes on remarque, d'après les profils énergétiques (figure 7) la présence des trois entités IM1, TS et IM2 en allant des réactifs jusqu'aux produits. Les IM1 des réactions a, b et c présente des géométries cyclique avec un angle C-Cl-Ln (Ln=Ce, Pr et Nd) variant de 122.4° à 128.4° de même que les états de transitions avec cependant un rapprochement de l'atome du chlore vers le cation Ln⁺. Les structures IM2, qui présentent un angle C-Cl-Ln variant de 98.9° à 103.3°, sont des structure d'insertion où l'entité CH₃ vient s'insérer avec l'entité [Ln⁺-Cl] avant d'être libéré au terme de la réaction en formant le composé LnCl⁺. Au vus de ces détails, on peut aisément conclure que le mécanisme régissant les réactions Ln⁺+CH₃ (Ln=Ce, Pr et Nd) est un mécanisme insertion-élimination décrit selon le schéma suivant:

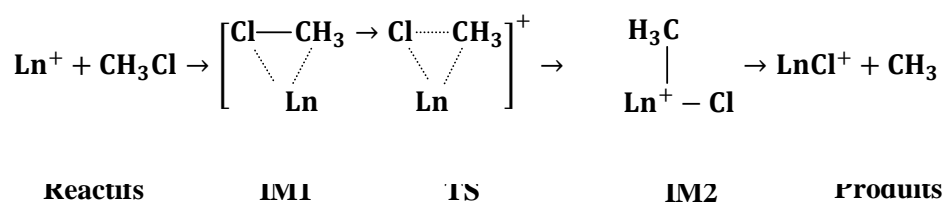


Schéma 3: Le mécanisme insertion - élimination de la réaction Ln⁺+CH₃Cl (Ln= Ce, Pr et Nd).

VI. Evolution des charges au cours de la réaction

Pour une profonde compréhension de la nature des interactions entre les différents atomes ou entités et le transfert des charges entre elles, nous avons pris en compte deux types d'analyses de charge « analyse de MULLIKEN et analyse de HIRSHFELD »

L'analyse de population de Mulliken est la méthode la plus commune et la plus utilisée parce qu'elle est la plus simple. Elle peut indiquer de façon approximative les principaux transferts de charges se produisant dans une molécule. Dans le tableau 3, sont données les charges nettes du métal, du groupement CH₃, du chlore Cl ainsi que la population de spin métallique (MSP), définie comme la différence entre les populations de spin total α et β du métal.

	Ce ⁺ +CH ₃ Cl			Pr ⁺ +CH ₃ Cl			Nd ⁺ +CH ₃ Cl		
		charge	Spin pop.		charge	Spin pop.		charge	Spin pop.
Réactifs	Ce ⁺	+1	3	Pr	+1	4	Nd	+1	5
	Cl	-0.169	0	Cl	-0.169	0	Cl	-0.169	0
	CH ₃	0.169	0	CH ₃	0.169	0	CH ₃	0.169	0
IM1	Ce ⁺	0.895	2.749	Pr	0.854	3.908	Nd	0.842	4.955
	Cl	-0.123	0.023	Cl	-0.125	0.009	Cl	-0.121	-0.005
	CH ₃	0.228	0.223	CH ₃	0.270	0.082	CH ₃	0.277	0.048
TS	Ce ⁺	0.934	2.689	Pr	0.985	3.668	Nd	1.031	4.554
	Cl	-0.146	0.016	Cl	-0.201	0.014	Cl	-0.215	-0.015
	CH ₃	0.211	0.294	CH ₃	0.216	0.316	CH ₃	0.184	0.461
IM2	Ce ⁺	1.064	2.163	Pr	1.121	3.177	Nd	1.166	4.183
	Cl	-0.227	-0.036	Cl	-0.277	-0.051	Cl	-0.310	-0.063
	CH ₃	0.163	0.873	CH ₃	0.156	0.873	CH ₃	0.144	0.880
Produits	Ce ⁺	1.119	2.035	Pr	1.248	3.057	Nd	1.291	4.064
	Cl	-0.199	-0.035	Cl	-0.248	-0.057	Cl	-0.291	-0.064
	CH	0	1	CH ₃	0	1	CH ₃	0	1

Tableau 3 : charges nettes du cation métallique, de l'entité CH₃ et du ligand Cl ainsi que la population de spin métallique (MSP).

D'après le tableau 3 comme on peut le voir pour les intermédiaires état IM1, que les distributions de charge et les densités de spin sont 0,895 et 2.749 pour Ce, 0,854 et 3.908 pour Pr et 0.842 et 4.955 pour Nd respectivement. Les résultats indiquent que les électrons non appariés sont principalement localisés sur les ions métalliques dans les IM1 et que les interactions entre Ln⁺ et CH₃Cl sont de nature électrostatique, comme le montre la distance de la liaison Ln-Cl (2,40 Å en moyenne) et la distribution de charge opposé sur Ln⁺ et Cl. Les charges des groupes Ln⁺, Cl et CH₃ sont de +0,934, -0.146 et +0,211 pour le système Ce, +0,985, -0,204 et +0,216 pour le Pr et +1.031, -0,215 et +0,184 pour le système Nd. Dans IM1, la charge positive de l'ion métallique diminue pour les trois ions Ce⁺, Pr⁺ et Nd⁺; l'atome du chlore perd une partie de sa charge négative initiale, tandis que la charge de la partie CH₃ augmente pour les trois cations. Dans le TS, la charge métallique est proche de la valeur initiale +1, alors que dans IM2 cette charge augmente (pour atteindre 1.160 pour Nd).

L'évolution des charges atomiques selon l'analyse d'Hirshfeld, qui reflète le mieux la réalité, au cours de la réaction est rapportée sur la figure 8, sur laquelle, sont affichées les charges nettes de Hirshfeld du groupement CH₃, du cation métallique Ln⁺ et du ligand Cl.

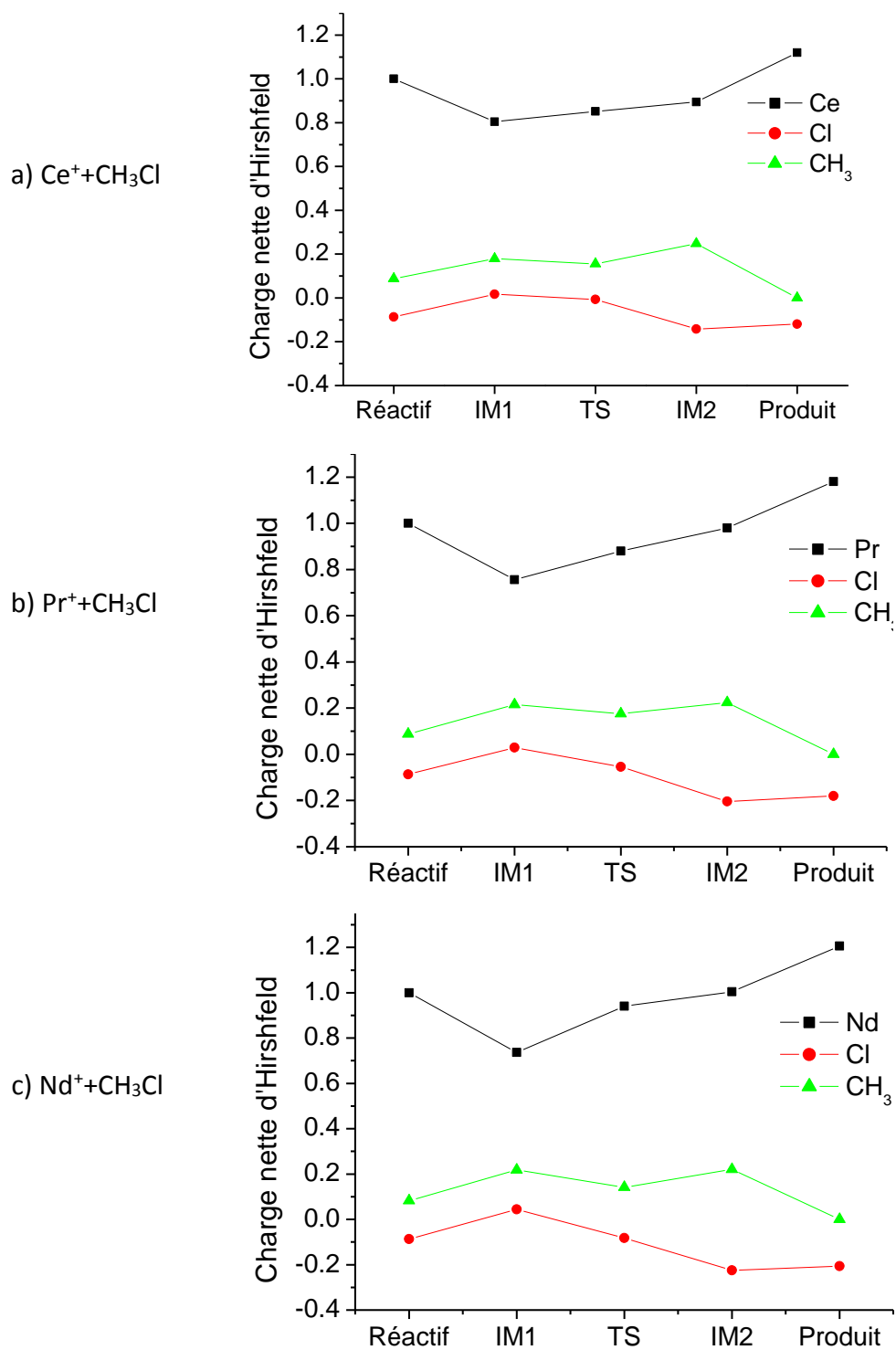


Figure 8. Évolution des charges au cours de la réaction des réactions: a) Ce⁺+CH₃Cl. b) Ce⁺+CH₃Cl. c) Ce⁺+CH₃Cl

Comme on le voit sur cette figure, pour la réaction (a) le cation Ce⁺ commence avec une distribution de charge Hirshfeld de 1.0 dans les réactifs, cette distribution diminue jusqu'à atteindre son minimum dans l'état IM1 avec une valeur de 0.8039, et elle augmente pour atteindre son maximum dans le produit avec une valeur de 1.1195. Pour le ligand Cl sa distribution de charge commence avec une valeur minimum de -0.68 dans les réactifs, puis cette valeur augmente pour atteindre son maximum dans IM1 avec une valeur de -0.12 cette valeur diminue dans les deux états TS et IM2 avec -0.14 et -0.22 respectivement puis augmente légèrement dans le produit avec une valeur de -0.19. Pour l'entité CH₃ on remarque qu'il commence avec une distribution de charge de 0.16 dans les réactifs et elle augmente pour atteindre son maximum dans IM1 avec une valeur de 0.22, cette valeur diminue progressivement pour atteindre son minimum dans le produit avec une valeur de 0.

Pour la réaction (b) le cation Pr⁺ commence toujours avec une distribution de charge de valeur 1.0 dans les réactifs cette distribution diminue pour atteindre son minimum dans l'état IM1 avec une valeur de 0.7556, et tout comme la réaction (a) cette valeur augmente pour atteindre son maximum dans les produits mais avec une valeur supérieure à celle de la réaction (a) qui est de 1.1807. Pour l'atome Cl on remarque que contrairement à la réaction, cette distribution diminue jusqu'à atteindre sa valeur minimale dans l'état IM2 avec une valeur de -0.27 puis cette valeur augmente un peu dans les produits avec une valeur de -0.1807. Pour l'entité CH₃ on remarque que comme la réaction (a) elle atteint sa valeur de distribution maximale dans l'état IM1 avec une valeur de 0.27 et cette valeur diminue successivement dans TS et IM2 pour atteindre son minimum dans les produits avec une valeur de 0.

Tout comme dans les deux réactions (a) et (b) dans la réaction (c) le cation Nd⁺ commence toujours avec une valeur de 1.0 dans les réactifs et cette distribution de charge diminue pour atteindre son minimum dans l'état IM1 avec une valeur de 0.7367, puis cette valeur augmente successivement dans TS et IM2 pour atteindre son maximum dans les produits avec une valeur supérieure à celle des produits de (a) et (b) qui est de 1.208. Pour l'atome Cl on remarque que tout comme dans la réaction (b), cette valeur diminue pour atteindre son minimum dans l'état IM2 avec une valeur de -0.31 puis elle augmente légèrement dans les produits avec une valeur de -0.29. Pour l'entité CH₃ on remarque que tout comme CH₃ dans les réactions (a) et (b) elle atteint son maximum dans l'état IM1 avec une valeur de 0.27, et cette distribution de charge diminue successivement pour un minimum de 0.0 dans les produits.

Dans toute les réactions, la charge final de Ln (Ln= Ce, Pr et Nd) dans le produit est donc supérieur à celle dans les réactifs alors que celle de chlore dans le produit est inférieure à celle dans les réactifs indiquant ainsi un transfert de charge du Ln vers le Cl.

VII. Analyse des orbitale moléculaire frontières (OMF)

Afin de mettre en évidence le rôle des orbitales atomiques du cation lanthanide dans la covalence des structures étudiées, en particulier celles de la couche de valence, une analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF) a été entreprise. Nous nous sommes intéressés en particulier à l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (SOMO) et à l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO). Les diagrammes OMF pour l'état de transition de chaque réaction sont donnés dans les figures 9, avec les énergies des orbitales moléculaires frontières(OMF) et les pourcentages % (f, d, s et p). Pour la réaction (a), dans la SOMO, on a un pourcentage (%) de l'orbitale atomique f qui est majoritaire avec un taux de 75.9% pour l'orbitale f, suivie par l'orbitale d avec 17.26%; et pour la LUMO on a 84.6% pour l'orbitale f, suivie par l'orbitale s avec 9.83%, et on remarque que tous ces pourcentage provient de l'atome Ce. Pour la réaction (b) l'orbitale f est toujours majoritaire dans la SOMO avec 97.8%, tout ce pourcentage provient de l'atome Pr, mais dans la LUMO c'est l'orbitale d qui est majoritaire avec 31.6% ensuite vient l'orbitale s avec 23.9% et juste derrière vient l'orbitale f avec 23.5% ; on remarque que 78.01% de ces pourcentage provient de l'atome Pr, dans la réaction (c) c'est toujours l'orbitale f qui est majoritaire comme les deux réactions précédentes avec 97.9% sur l'atome Nd pour la SOMO et 93.23% pour l'orbitale f suivie de 5.4% sur l'orbitale s pour la LUMO ces deux contributions provient de l'atome Nd.

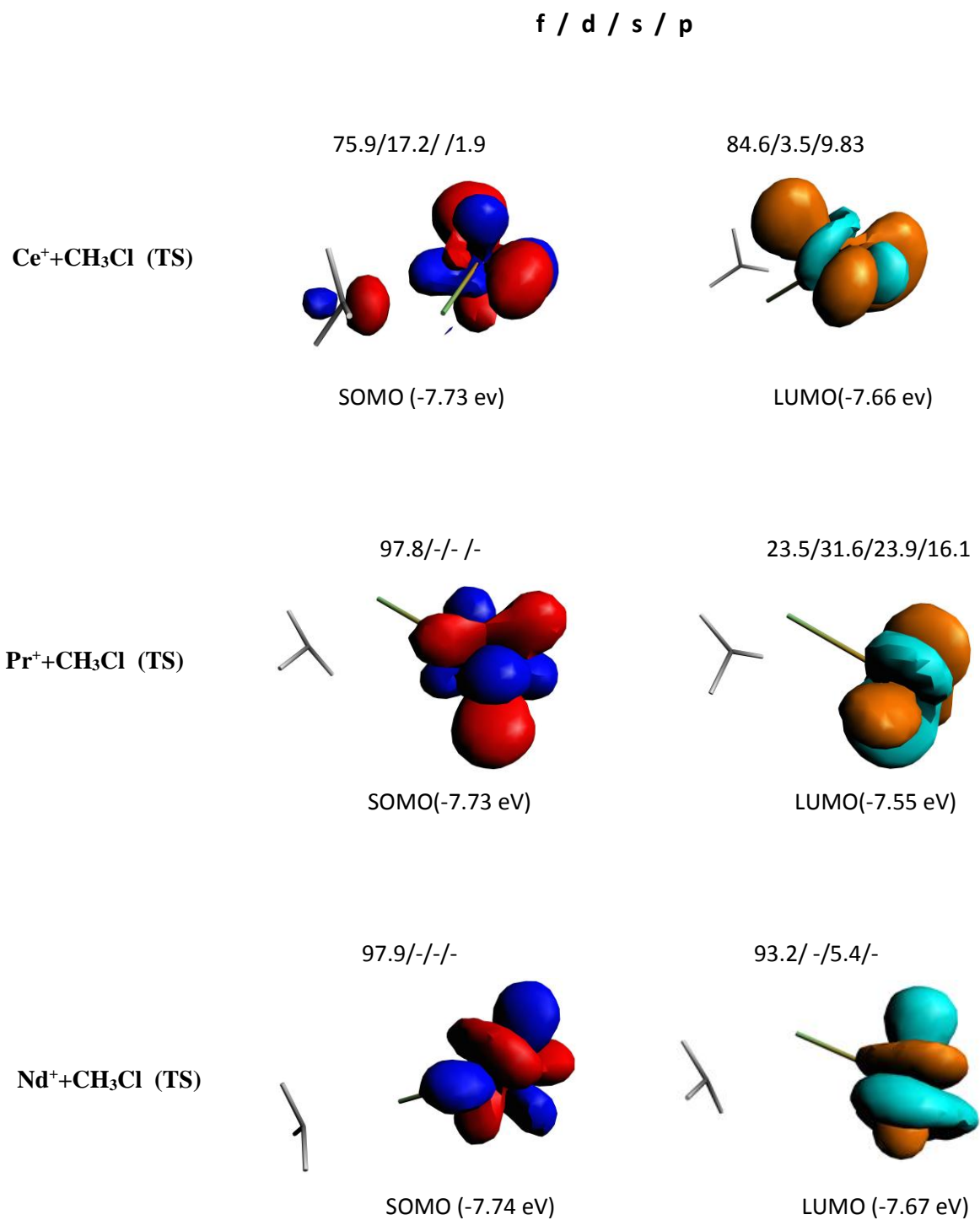


Figure 9. Orbital moléculaires frontières des TSs des réactions: a) Ce⁺+CH₃Cl. b) Ce⁺+CH₃Cl. c) Ce⁺+CH₃Cl

La différence d'énergie entre la LUMO et La SOMO, autrement dit le gap (LUMO-SOMO) a été calculé pour chaque TS, et les valeurs sont égales à 0.07, 0.18 et 0.07 pour les réactions $\text{Ce}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$, $\text{Pr}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ et $\text{Nd}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ respectivement; montrant que le TS de la deuxième réaction est relativement plus stable avec une barrière d'activation la moins importante parmi les réactions étudiées.

Conclusion

Dans le présent travail, la réactivité en phase gazeuse d'une série de mono-cations lanthanides Ln^+ ($\text{Ln}=\text{Ce}^+$, Pr^+ et Nd^+) vis-à-vis de la molécule chlorométhane CH_3Cl , choisi comme représentant de systèmes aux propriétés chimiques intéressantes, a été étudié à l'aide de calculs relativistes ZORA/BP86/DFT. Les chemins réactionnels ont été obtenus à l'aide de calculs "linear transit". Les structures géométriques des états intermédiaires et des états de transition ont été localisées sur ces chemins réactionnels et optimisées, suivi d'un calcul de fréquences de vibrations.

L'activation de la liaison C – Cl pour former LnCl^+ est la principale voie de réaction ; elle procède par le mécanisme insertion-élimination dans les trois systèmes Ce^+ , Pr^+ et Nd^+ dans lequel l'état de transition relie deux intermédiaires IM1 et IM2. Ce dernier correspond à un complexe d'insertion où l'entité CH_3 vient se lier au cation Ln^+ avant d'être éliminé dans la phase finale de la réaction. Les profils énergétiques des réactions $\text{Ln}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$, Pr et Nd) ont été déterminés, les énergies et les barrières d'activation calculées sont généralement faibles et montrent la forte capacité des cations de lanthanides pour activer la liaison C – Cl du chlorométhane. Ainsi, le cation Ce^+ est le plus réactif parmi la série étudiée avec une énergie d'activation électronique ΔE la plus basse égale à 0.85 Kcal/mol alors le cation Nd^+ est le moins réactif avec une énergie d'activation électronique la plus importante de 3.27 kcal/mol. Cependant la réaction faisant intervenir le cation Pr^+ présente la plus faible barrière d'activation $\Delta G= 0.17$ kcal/mol. Le calcul des énergies libres indique que les réactions sont exergoniques; l'énergie libre des produits est inférieure à celle des réactifs. Les différentes analyses de charge montrent qu'au cours de la réaction il y'a un transfert de charge électronique du cation métallique vers l'atome de chlore.

Références bibliographiques

- [1] P.L. Arnold, M.W. Mc Mullon, J. Rieb, F.E. Kuhn, C–H bond activation by f–block complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 82–100.
- [2] E. Di Santo, M.C. Michelini, N. Russo, Activation of ethane C–H and C–C bonds by gas phase Th^+ and U^+ : a theoretical study, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 14699–14705.
- [3] H.H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, Gas-phase reactivity of lanthanide cations with hydrocarbons, *Organometallics* 14 (1995) 992–999
- [4] P. Zhao, Y.C. Wang, Y. Sheng, Y.M. Jia, Theoretical study of Ni^+ assisted C–C and C–H bond activations of propionaldehyde in the gas phase, *Comp. Theor. Chem.* 1114 (2017) 140–145
- [5] Y. Jin, Y. Wang, Z. Geng, H. Wang, Y. Gan, Competitive activation of C–H and C–F bonds in gas phase reaction of Ir^+ with CH_3F : A DFT study, *J. Organometallic Chem.* 717 (2012) 195–201
- [6] A.H. Janowicz, R.G. Bergman, Activation of carbon–hydrogen bonds in saturated hydrocarbons on photolysis of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{IrH}_2$, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3929–3939.
- [7] P.L. Watson, Facile C–H activation by lutetium–methyl and lutetium–hydride complexes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 276–277.
- [8] D. Zhang, C. Zhang, C. Liu, Density functional studies of the reactivity in the C–F bond activation of fluoromethane by bare lanthanum monocation, *J. Organomet. Chem.* 640 (2001) 121–126
- [9] Z.Y. Liu, Y.C. Wang, Z.Y. Geng, X.Y. Yang, H.Q. Wang, Theoretical investigation of the reactivity in the C–F bond activation of CH_3F by Lu^+ in the gas phase, *Chem. Phys. Lett.* 431(2006) 223–226.
- [10] (a) J.K. Gibson, Gas-phase f-element organometallic chemistry: Reactions of cyclic hydrocarbons with Th^+ , U^+ , ThO^+ , UO^+ , and lanthanide ions, Ln^+ , *Organometallics* 16 (1997) 4214–4222. (b) J.K. Gibson, Gas-phase reactions of americium ion, Am^+ , with alkenes, *Organometallics* 17 (1998) 2583–2589. (c) J.K. Gibson, Gas-phase chemistry of actinide ions: probing the distinctive character of the 5f elements, *Int. J. Mass Spectrom.* 214 (2002) 1–21. (d) J.K. Gibson, J. Marçalo, New developments in gas-phase actinide ion chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 776–783.
- [11] E. van Lenthe, J.G. Snijders, E.J. Baerends, The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin–orbit coupling in closed shell molecules, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 6505–6516.

- [12] K.J. de Almeida, A. Cesar, Methane C–H Bond Activation by Neutral Lanthanide and Thorium Atoms in the Gas Phase: A Theoretical Prediction, *Organometallics* 25 (2006) 3407–3416.
- [13] A. Matsuda, H. Mori, Theoretical study of lanthanide mono cation–mediated C–F bond activation, *Chem. Phys.* 380 (2011) 48–53.
- [14]. (a) D. Zhang, C. Liu, S. Bi, Density functional studies of the reactions of lanthanide monocations with fluoromethane: C–F bond activation and electron-transfer reactivity, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 4153–4157. (b) Y.C. Wang, Z.Y. Liu, Z. Geng, X.Y. Yang, Theoretical investigation of the reactivity in the C–F bond activation of CH₃F by La⁺ in the gas phase, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 765 (2006) 27–34. (c) J. T. Lyon and L. Andrews, *Inorg. Chem.*, 45, (2006), 1847–1852.
- [15] H.H. Cornehl, G. Hornung, H. Schwarz, Gas–phase reactivity of lanthanide cations with fluorocarbons: C–F versus C–H and C–C bond activation, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9960–9965.
- [16] G.K. Koyanagi, X. Zhao, V. Blagojevic, M.J.Y. Jarvis, D.K. Bohme, Gas–phase reactions of atomic lanthanide cations with methyl fluoride: periodicities reactivity, *Int. J. Mass. Spectrom.* 241 (2005) 189–196.
- [17] X. Zhao, G.K. Koyanagi and D.K. Bohme. Gas phase reactions of atomic lanthanides cations with methy chloride. Periodicities in reactivity. *Rev. Can. Chim.* 83 (2005) 1839–1846.
- [18] E. Schrodinger, *Ann. Physik*, 1926, 79, 361.
- [19] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 1927, 84, 457–484.
- [20] (a) D R. Hartree, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* 1928, 24, 89–110. (b) D. R. Hartree, *Math*
- [21] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 1929, 34, 1293
- [22] (a) D. R. Hartree, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* 1928, 24, 89–110. (b) D. R. Hartree
- [23] T. Epstein, *The Variation Method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New-York, 1974.
- [24] L. H. Thomas, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* 1927, 23, 542–548.
- [25] E. Z. Fermi, *Physik A* 1928, 48, 73–79.
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 1964, 136, B864
- [27] E. Fermi, *Rend. Acad. Lincei.* 1927, 6, 602–607
- [28] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133–A1138.
- [29] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [30] a - G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.A.G. van Gisbergen, G.C. Fonseca Guerra, E.J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF*, *J. Comput. Chem.* 2001, 22, 931.

- b – G.C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, Towards an order-N DFT method, *Theor. Chem. Acc.*, 1998, 99, 391-403.
- [31] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta*, 1977, 46, 1-10
- [32] L. Verluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 1988, 88, 322-328
- [33] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 1883.
- [34] a- G. te Velde, E.J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 1992, 99, 84-98.
b- F.L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta*, 1977, 44, 1833.
- [35] R.F. Nalewajski, J. Mrozek, *Int. J. Quantum Chem.*, 1994, 51, 187-200
- [36] (a) W. Gordon. *Z. Physik.*, 1926,40, 117-133 (b) O. Klein. *Z. Physik.*, 1927,41, 407-422.
- [37] P. A. M. Dirac. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1928, 117, 610-624.