

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE

CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

Etude DFT comparative de l'activation des liaisons fortes
C-F de CH_3F par des monocations actinide et lanthanide

Présenté par : *Mme YACOUBI*

Djamila

Soutenu publiquement, le 11/07/2019, devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
AMAR Anissa	MCB	UMMTO	Présidente
GUECHTOULI Nabila	MCB	UMMTO	Examinatrice
KIAS Farida	MAB	ENSTP	Encadrant
ELKECHAI Aziz	Professeur	UMMTO	Co-encadrant

Résumé

Ce mémoire présente une étude théorique de la réactivité de monocations actinides et lanthanides vis-à-vis de la liaison C-F de l'hydrocarbure fluoré CH₃F. Pour ce travail, on a mis en œuvre la méthode quantique de la théorie de la fonctionnelle de la densité, les effets relativistes étant introduits par la biais de l'approche ZORA (Zero Order Regular Approximation).

Des calculs LT (Linear Transit) et IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) ont été effectués pour déterminer les espèces moléculaires impliquées dans la réaction ainsi que les profils énergétiques, d'autre part explorer le mécanisme des réactions $M^+ + CH_3F \longrightarrow MF^+ + CH_3$ ($M = An$ ou Ln ; $An = Pu, Np$; $Ln = Yb, Lu$)

Différentes analyses ont été effectuées pour comprendre les interactions atomiques dans les systèmes moléculaires, de statuer sur le rôle joué par les orbitales 'f' (5f pour les actinides et 4f pour les lanthanides dans les processus réactionnels). Les analyses de charges de Mulliken et de Hirschfeld nous ont permis d'établir les principaux transferts de charge lors des réactions étudiées vis-à-vis des hydrocarbures et conclure sur les différences observées entre la réactivité des actinides et celle de leurs homologues de lanthanides.

Abstract

This manuscript presents a theoretical study of the reactivity of the actinide and lanthanide monocations towards the C-F bond of the fluorinated hydrocarbon CH₃F. For this work, we have used one implemented the quantum method of the Density Functional Theory, the relativistic effects being introduced via the ZORA (Zero Order Regular Approximation) approach.

LT (Linear Transit) and IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) calculations were carried out to determine the molecular species implied in the reaction as well as the energy profiles, in addition to explore the mechanism of the reactions $M^+ + CH_3F \longrightarrow MF^+ + CH_3$ ($M = An$ or Ln ; $An = Pu, Np$; $Ln = Yb, Lu$).

Different analyses were carried out to understand the atomic interactions in the molecular systems, to rule on the role played by the 'f' orbital (5f for actinides and 4f for lanthanides in the reaction processes). The charge analyses of Mulliken and Hirschfeld enabled us to establish the principal transfers of charge during the reactions studied towards hydrocarbons and to conclude on the differences observed between the reactivity of actinides and that their lanthanide counterparts.

Dédicaces

*Au nom de Dieu le Clément et le Miséricordieux,
Louange à **ALLAH** le Tout Puissant.*

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciements 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 cher mari qui m'a beaucoup encouragé, à mes petits enfants Walid et Abderrahim. A mon frère et mes sœurs qui ont été toujours là pour moi, à ma belle-famille, et à mes petits neveux. Ainsi qu'à mes amis et camarades d'étude, et enfin à tout ceux qui ont participé à l'élaboration de ce modeste travail et tous ceux qui nous sont chers.

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le Bon Dieu, Le Tout Puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

*Le travail présenté dans ce mémoire et réalisé au laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ) dirigé par **Mr Bouzar**, a été effectué sous la direction de **Mme Kias Farida** et **Mr El kechai Aziz**, mes encadreurs à qui je témoigne ma grande gratitude, pour leur disponibilité et la confiance qu'ils m'ont accordée. J'ai profité pendant longtemps de leur savoir et savoir-faire dont j'ai pu bénéficier au cours de nombreuses discussions. J'aimerais aussi les remercier pour l'autonomie qu'ils m'ont accordée, ainsi que leurs précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à **Madame AMAR Anissa** la présidente de jury et à **Mme Guechtouli**, membre du jury, pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce modeste travail.*

Table des matières

Résumé-Abstract	(2)
Dédicaces	(3)
Remerciements	(4)
Tables des matières	(5)
Abréviations	(6)
Introduction générale.....	(7)
Ch.I: Etat de question et méthodologie	(9)
I: Méthode quantique utilisée.....	(9)
II: Théorèmes de Hohenberg et Kohn	(10)
III. Approximation de fonctionnelle d'échange-corrélation	(11)
III.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	(11)
III.2. Approximation de gradient généralisée (GGA)	(11)
IV: La DFT relativiste	(12)
V: Logiciels utilisés.....	(12)
V.1. Amsterdam density functional (ADF 2012).....	(12)
V.2. ADF-GUI.....	(13)
V.3. Molekel.....	(13)
VI. Systèmes étudiés	(13)
VI.1. Généralités sur les actinides	(13)
VI.2. Généralités sur les lanthanides	(14)
Ch.II: Systèmes étudiés: Résultats et discussion.....	(15)
II.1. Hydrocarbure Fluoré CH ₃ F	(15)
II.2 . Etude de la réaction An ⁺ + CH ₃ F (An= Np, Pu).....	(16)
II.3. Comment distinguer un point stationnaire.....	(16)
II.4. Etude de la réaction Np ⁺ + CH ₃ F.....	(17)
II.5. Etude de la réaction Pu ⁺ + CH ₃ F	(17)
II.6. Mécanisme réactionnel	(20)
II.7. Analyse réalisé.....	(22)
II.7.1. Analyse des orbitales moléculaire OMF	(22)
II.7.2. Analyse de population de Mulliken et des charges de Hirshfeld.....	(23)
Ch.III: Etude de la réaction Ln ⁺ + CH ₃ F: (Ln= Yb, Lu)	(26)
III.1. : Etude de la réaction Ln ⁺ + CH ₃ F: (Ln= Yb, Lu).....	(26)
III.2. Etude de la réaction Yb ⁺ + CH ₃ F	(26)
III.3. Etude de la réaction Lu ⁺ + CH ₃ F.....	(28)
III.4. Mécanisme réactionnel dans le cas de mono-cations lanthanides.....	(29)
III.5. Considération énergétique des réactions	(30)
III.6. Analyses réalisées	(31)
III.6.1. Analyse des orbitales moléculaire OMF	(31)
III.6.2. Analyse de population de Mulliken et des charges de Hirshfeld	(32)
Conclusion.....	(34)
Bibliographie.....	(36)
Annexes	(37)

Abréviations

ADF : Amsterdam Density Functional.

An : Actinides.

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité.

GGA: Approximation de gradient généralisé.

HA: Hirshfeld Analysis

HOMO : Plus haute orbitale moléculaire occupée.

IM : Intermediate State.

IRC : Intrinsic Reaction Coordinate.

LDA: Approximation de la densité locale.

Ln : Lanthanides.

LT : (Linear Transit).

LUMO : Plus basse orbitale moléculaire vacante.

MPA : Mulliken Population Analysis.

OMF: Orbitales Moléculaires Frontières

SO : Spin-Orbite.

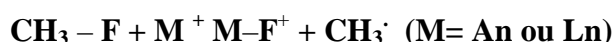
TS : Transition State.

ZORA : Zero Order Regular Approximation.

Introduction générale

Ce projet, qui s'inscrit dans le cadre des travaux de recherche menés au laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ), concerne l'étude de la réactivité de mono-cations actinides et lanthanides, à travers l'activation de la liaison C–F de l'hydrocarbure fluoré CH₃F.

Dans le cadre de ce travail sur la réactivité des éléments 'f' [1], on s'est proposé d'explorer les réactions entre les mono-cations actinides An⁺ (et lanthanides Ln⁺) et la molécule du fluorocarbure CH₃F :



Plusieurs réactions de ce type ont été effectuées expérimentalement en phase gazeuse. Au plan théorique, il est possible de comprendre le mécanisme d'une réaction en se basant sur les énergies calculées des réactifs, des produits, des intermédiaires réactionnels et des états de transition éventuels.

Cette étude s'inscrit dans un cadre plus large qui est celui de l'activation des liaisons C–H et C–F par des complexes organo-actinides.

De telles études théoriques ont été déjà menées pour la réaction qui nous intéresse en considérant ces différents métaux à l'état cationique : Np⁺, Pu⁺, Yb⁺, Lu⁺.

A notre connaissance, il y a très peu d'études sur les complexes ayant des éléments lourds (ce qui est le cas des actinides et des lanthanides). Ce nombre restreint d'études s'explique tout d'abord par le fait que les éléments 'f' (ou complexes de métaux 'f' plus généralement) présentent une sous-couche électronique 'f' incomplète, présentant aussi des niveaux d'énergie très proches les uns des autres. D'autre part, les difficultés dans la synthèse, la manipulation et l'étude expérimentale des différentes propriétés de ces composés imposent le recours à la chimie computationnelle (théorique). Enfin, dans ces éléments 'f', les effets relativistes sont considérables et doivent donc pris en considération.

Tous ces facteurs nous ont amené à mettre en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3], ainsi que la technique ZORA (Zero Order Regular Approximation) [4] pour étudier la structure électronique et la réactivité de ce type de composés. Dans ce travail, l'objectif essentiel est d'établir une comparaison des réactivités des mono-cations actinides avec celle de leurs homologues lanthanides vis-à-vis de l'activation de la liaison C-F de

l'hydrocarbure fluoré CH_3F ; il s'agit aussi de proposer un mécanisme réactionnel pour toutes les réactions étudiées

Il est connu que la recherche théorique de systèmes impliquant des liaisons fortes telles que C–H et C–F par des mono-cations lanthanides ou actinides, demeure une tâche complexe pour les chimistes théoriciens et les expérimentateurs. Il est bien connu que la liaison C–F en chimie organique est plus forte, de façon significative, que les liaisons correspondantes C–H et C–C (énergie de dissociation autour $500 \pm 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La nature inerte de la liaison C–F rend les fluorocarbures fortement résistants à l'oxydation et à la dégradation. Au cours de ces dernières années, différentes recherches, aussi bien expérimentales que théorique, ont été menées pour étudier la réactivité d'hydrocarbure vis-à-vis des cations métalliques.

En phase gazeuse, le mono-cation actinide An^+ (ou lanthanide Ln^+) peut réagir avec l'hydrocarbure fluoré, à travers l'activation de la liaison C–F pour donner la molécule An–F^+ (ou Ln–F^+) et le radical $\text{CH}_3\cdot$; le mécanisme réactionnel de cette réaction peut être de différents types :

- Le mécanisme qualifié de 'harpon' (harpoon attack en anglais) [5] car le cation métallique vient se fixer sur l'atome de fluor et l'arracher à la molécule CH_3F . Ceci reflète l'importance du transfert d'électron et de liaison dans le processus de défluoration réductrice. La réaction implique un état de transition (TS) dans lequel l'électron est transféré du l'actinide ou lanthanide vers le carbone. Ce transfert permet la dissociation homolytique de la liaison C–F et formation des liaisons $\text{An}^+\text{–F}$, $\text{Ln}^+\text{–F}$ lors du déroulement de la réaction.
- Le mécanisme dit 'd'insertion-élimination' [6], différent du premier, avec notamment l'existence d'un état intermédiaire IM2, non observé dans le mécanisme 'harpon'.

Chapitre I : Etat de la question et méthodologie

I.. Méthode quantique utilisée : La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, acronyme: DFT) constitue, au début du XXI^e siècle, 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. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [7,8]. C'est une approche utilisée en chimie quantique comprenant les méthodes utilisant la densité électronique $n(\mathbf{r})$ de l'état, plutôt que sa fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$.

En théorie, il est possible de déterminer toutes les propriétés électroniques d'un système en résolvant l'équation de Schrödinger : $H\psi = E\psi$, où H est l'opérateur Hamiltonien non-relativiste total (traitement non-relativiste de l'énergie cinétique). On peut détailler cet opérateur comme suit :

$$H_T = V_{n-n} + T_n + V_{n-n} + V_{e-n} + T_e + V_{e-e}$$

avec :

$$T_n : \text{Terme d'énergie cinétique des noyaux ; } T_n = -\sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{R_A}^2$$

$$T_e : \text{Terme d'énergie cinétique de } M \text{ électron de masse } m_e ; T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2$$

$$V_{n-n} : \text{Terme d'interaction noyau-noyau ; } V_{n-n} = \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|}$$

$$V_{e-n} : \text{Terme d'interaction électron-noyau ; } V_{e-n} = -\sum_i^N \sum_{J>I}^N \frac{Z e^2}{|r_j - R_A|}$$

$$V_{e-e} : \text{Terme d'interaction électron-électron ; } V_{e-e} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|}$$

La résolution de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes polyélectroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

La méthode DFT dans sa forme originale ne permet pas d'étudier les états multi référentiels. Cependant, elle peut être utilisée pour étudier la structure géométrique de tels systèmes. Dans

le cadre de ce travail, elle a été utilisée pour optimiser des géométries. En pratique, les moyens informatiques (mémoire, temps de calcul,...) imposent une limite et seuls des systèmes contenant un petit nombre d'électrons peuvent être traités par le biais des méthodes ab-initio basées sur la fonction d'onde. Ne serait-il pas possible de remplacer la fonction d'onde par quelque chose de beaucoup plus simple: la densité électronique ? L'idée centrale de la DFT est d'exprimer toutes les caractéristiques d'un système quantique non plus à l'aide de la fonction $\psi(r^n)$, mais plutôt de la seule fonction densité électronique $n(r)$. En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut s'écrire sous la forme d'une somme de fonctionnelles :

$$E = F[n(r)] = T[n] + E_N[n] + V_e[n]$$

$T[n]$ est la fonctionnelle énergie cinétique ;

$E_N[n]$ est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau :

$$E_N[n] = \int v(r)n(r)d$$

$V_e[n]$ est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron, qui peut être décomposée en deux fonctionnelles :

$$V_e[n] = J[n] + E_X[n]$$

où J est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron telle que

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint n(r_1)n(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

$E_X[n]$ la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette dernière s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange $E_X[n]$ et une fonctionnelle de corrélation et $E_X[n] = E_X[n] + E_C[n]$.

II. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe ; elle repose sur deux théorèmes

essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964[9].

Premier Théorème : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, le potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(\mathbf{r})$ de la particule dans son état fondamental.

Second Théorème : Il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle ; la densité $n_0(\mathbf{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental.

III. Les approximations de la fonctionnelle d'échange – corrélation

III.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange -corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_X [n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_X [n] d\mathbf{r}$$

où $\varepsilon_X [n]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons. La fonction $\varepsilon_X [n] = \varepsilon_X \bar{n} + \varepsilon_C \bar{n}$

III.2. L'approximation de gradient généralisée (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait 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) [10,11], 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'échange 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 :

$$E_X^G [n_\alpha, n_\beta] = \int n(r) \varepsilon_X [n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d^3r$$

VI: La DFT relativiste

L'opérateur Hamiltonien dans l'équation de Schrödinger n'est valable que pour des particules dont la vitesse n'est pas de l'ordre de celle de la lumière. L'effet relativiste se manifeste dans la masse d'une particule par :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

On peut négliger cet effet pour beaucoup d'atomes, mais lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons devient assez élevée (proche de celle de la lumière), l'approximation non-relativiste cesse d'être valable.

La masse relativiste d'un électron de l'hydrogène est de 1.000027 fois la masse de l'électron au repos. En plus de l'effet sur la masse de l'électron, une vitesse élevée pour une particule chargée induit un moment orbital grand, donc un champ magnétique non négligeable; son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons conduit à une rupture des niveaux d'énergie dégénérés. On parle du couplage spin-orbite.

V. Logiciels utilisés

V.1. Amsterdam Density Functional (ADF2009)

Le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional) [12] est un programme qui a été développé au début des années soixante-dix par le groupe de EJ Baerends [13] de l'université de Vrije (Amsterdam), et par le groupe de T. Ziegler de l'Université de Calgary.

ADF est l'un des logiciels les plus performants pour les calculs de chimie quantique [14-16]; ce programme, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permet d'étudier des molécules en phase gazeuse ou en solution, et de comprendre et prédire la structure électronique et la réactivité des complexes moléculaires. Les éléments lourds et les métaux de transition sont correctement modélisés avec l'approche ZORA relativiste [17-20], technique fiable implémentée dans le logiciel ADF.

Avec le programme de calcul ADF, la réactivité et la spectroscopie des molécules sont modélisées avec des méthodes DFT précises et efficaces (implémentation des dernières

fonctionnelles d'échange et de corrélation (XC), des ensembles de base tout électron et prise en compte des effets relativistes).

Différentes fonctionnelles locales d'échange et de corrélation sont proposées telles que les approximations locale LDA et non locale la GGA, avec des bases d'orbitales qui s'étendant de la simple zêta (SZ) à la quadruple zêta (QZ) avec des fonctions de polarisation par exemple : la DZP «double + une fonction de polarisation», la TZP «valence triple zêta + une fonction de polarisation», qui sont utilisées dans notre étude.

ADF ne calcule pas l'énergie totale du système, mais plutôt l'énergie totale de liaison des systèmes moléculaires, qui est définie par la différence entre les énergies de la molécule et de ses fragments pris individuellement (atomes).

Le modèle COSMO (Conductor-like Screening Model), développé par Klamt et collaborateurs, permet la prise en compte des effets du solvant où baignent les molécules à étudier; il est implémenté dans ADF pour l'étude des réactions et des propriétés pour des molécules en solution, plutôt qu'en phase gazeuse.

V.2. ADF-GUI : permet de visualiser et de dessiner les orbitales moléculaires à partir du fichier t21 généré à la fin de calcul par ADF.

V.3. Molekel : permet de visualiser la molécule afin de mesurer les paramètres géométriques (les distances entre atomes ; les angles...), les charges portées par chaque atome et aussi le moment dipolaire de la molécule [21].

VI. Systèmes étudiés

VI.1. Généralités sur les actinides

La série des actinides (Tableau périodique) est constituée de quinze éléments (Ac à Lr) de la septième ligne de la classification périodique ; ce sont des éléments lourds dont le numéro atomique est compris entre $Z=89$ (Ac) et $Z=103$ (Lr). La particularité de cette famille d'éléments correspond au remplissage électronique graduel des orbitales 5f. Pour Np et Pu, la sous-couche 6d est plus basse en énergie que la 5f, d'où leurs configurations électroniques $[Rn]5f^4 6d^1 7s^2$ et $[Rn]5f^6 6d^0 7s^2$. Plus on avance dans la famille, plus il y a de protons dans les noyaux, et plus les orbitales 5f se contractent. Cela a pour conséquence de rendre les orbitales 5f plus stables que les orbitales 6d.

V.2. Généralités sur les Lanthanides

La série des lanthanides est constituée de quinze éléments (La à Lu) de la sixième ligne de la classification périodique; ce sont des éléments lourds dont le numéro atomique est compris entre $Z=57$ (La) et $Z=71$ (Lu). La particularité de cette famille d'éléments correspond au remplissage électronique graduel des orbitales 4f. Pour Yb et Lu, leurs configurations électroniques sont respectivement $\text{Yb}=[\text{Rn}]4f^{14} 5d^0 6s^2$ et $\text{Lu}=[\text{Rn}]4f^{14} 5d^1 6s^2$.

Chapitre II : Systèmes étudiés : résultats et discussion

Dans ce chapitre, on s'intéresse aux principaux résultats des calculs LT, IRC et de fréquences de vibration effectués sur les réactions étudiées $M^+ + CH_3F \rightarrow MF^+ + CH_3$. (avec $M = An, Ln$; $An = Np, Pu$; $Ln = Yb, Lu$).

II.1. Hydrocarbure fluoré CH_3F

Tout d'abord, nous avons effectué des tests de validation de la technique utilisée sur la molécule CH_3F ; nous avons procédé à une optimisation de la géométrie suivie par un calcul de fréquences en utilisant la méthode DFT/ZORA/BP86, TZP. Nous avons ainsi confronté nos résultats à ceux obtenus expérimentalement; la géométrie optimisée est montrée en figure 1, alors que les fréquences de vibration correspondantes sont données dans le tableau 1.

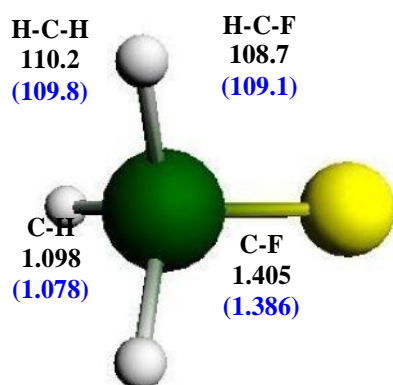


Figure 1 : Géométrie Optimisée de la molécule CH_3F au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP; données expérimentales (valeurs en bleu). Les distances sont données en angströms et les angles en degrés.

Les résultats obtenus tels que les longueurs de liaisons et les angles calculés au niveau DFT/ZORA/BP86, sont en bon accord avec les données expérimentales (valeurs en bleu)[5]; on constate que la liaison C-F est égale à 1.405 , très proche de la valeur expérimentale qui est égale à 1.386 . De même, l'angle H-C-F de 108.7° reproduit bien celui obtenu expérimentalement de 109.1°. Par ailleurs, on remarque que les fréquences de vibration relatives à cette molécule CH_3F , calculées au niveau DFT/BP86/TZP, et montrées au tableau 1, reproduisent bien les résultats expérimentaux [22].

Tableau 1 : Fréquences de vibration de CH₃F calculées au niveau DFT/ZORA/BP86.

Freq(cm ⁻¹)	Nos calculs (BP86)	Valeurs expérimentales *
1	1016	1049
2	1147	1182
3	1148	1182
4	1436	1464
5	1447	1464
6	1447	1467
7	2945	2938
8	3062	3006
9	3062	3006

Tous ces résultats confirment la fiabilité de la méthode quantique utilisée, à savoir la technique DFT/ZORA/BP86/TZP qui sera par la suite utilisée pour étudier la réactivité de mono-cations actinides et lanthanides vis-à-vis de l'hydrocarbure fluoré CH₃F.

II.2. Etude de la réaction An⁺ + CH₃F (An = Np, Pu)

Dans ce travail, on s'intéresse à l'activation de la liaison forte C-F de l'hydrocarbure fluoré CH₃F par des mono-cations actinides; en effet, des calculs LT (Linear Transit) ont été effectués pour étudier les réactions entre les mono-cations An⁺ (An = Np, Pu) et la molécule CH₃F, en utilisant la DFT relativiste. On rappelle qu'un calcul LT consiste à choisir une coordonnée de réaction (généralement la distance entre le mono-cation actinide et l'atome de fluor F de CH₃F) qu'on fait diminuer d'une valeur initiale prise égale à 3.0 Å à une valeur proche de 1.6 Å, afin de permettre à la réaction de se réaliser. Ce calcul permet l'identification des points stationnaires sur la courbe dite 'surface de l'énergie potentielle' dont la nature sera précisée à l'aide d'un calcul de fréquences.

II.3. Comment distinguer un point stationnaire

Le calcul d'optimisation n'est pas suffisant pour déterminer la nature du point stationnaire. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer un calcul de fréquences, après avoir optimisé la géométrie, en utilisant la commande "Frequencies". Ce calcul nous permet de distinguer les états intermédiaires (minimas), notés IM caractérisés uniquement par des fréquences positives, des états de transitions (maximas), notés TS, caractérisés par une seule fréquence négative (ou fréquence imaginaire). Ces opérations peuvent fournir plusieurs informations

telles que les intensités, les modes normaux correspondants, l'énergie de vibration résiduelle à

0 K (ZPVE)[23] et quelques données thermodynamiques.

II.4. Etude de la réaction $\text{Np}^+ + \text{CH}_3\text{F}$

Après avoir effectué des calculs LT, Fréquence et IRC sur la réaction $\text{Np}^+ + \text{CH}_3\text{F}$, nous avons pu représenter le profil énergétique et les structure géométriques de tous les états stationnaires (IMs, TS et produits) dans la figure 2.

Dans le but d'avoir une étude complète sur cette réaction, nous avons considéré tous les états de spin possibles du mono-cation actinide; dans le cas de ce système $\text{Np}^+ + \text{CH}_3\text{F}$, seulement deux états possibles de spin $\text{Np}(5)$ et $\text{Np}(7)$ ont été traités, du fait que les autres sont fortement contaminés.

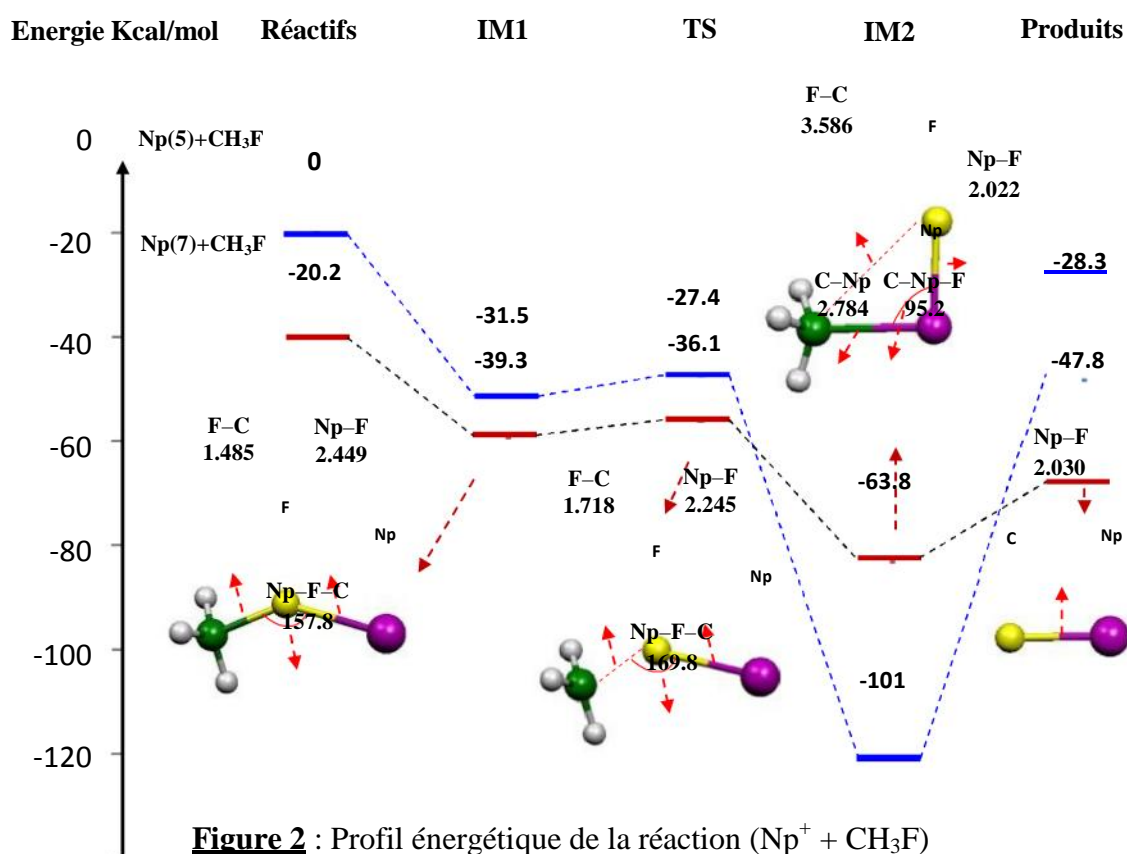


Figure 2 : Profil énergétique de la réaction ($\text{Np}^+ + \text{CH}_3\text{F}$)

II.5. Etude théorique de la réaction $\text{Pu}^+ + \text{CH}_3\text{F}$

Comme pour l'actinide Np^+ , le calcul LT nous a permis d'obtenir les profils énergétiques de la réaction $\text{Pu}^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{PuF}^+ + \text{CH}_3$ donné dans la **figure 3**. Il est à noter que pour Pu^+ , on a

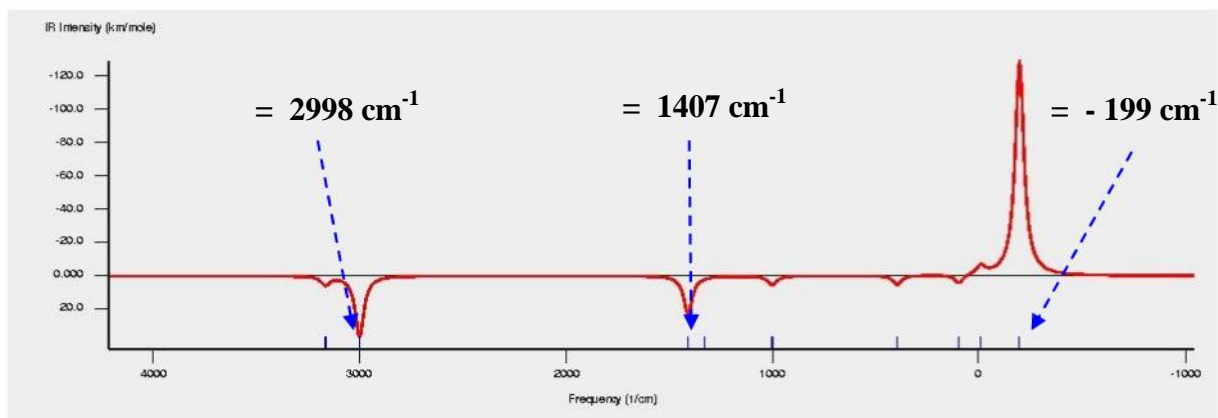
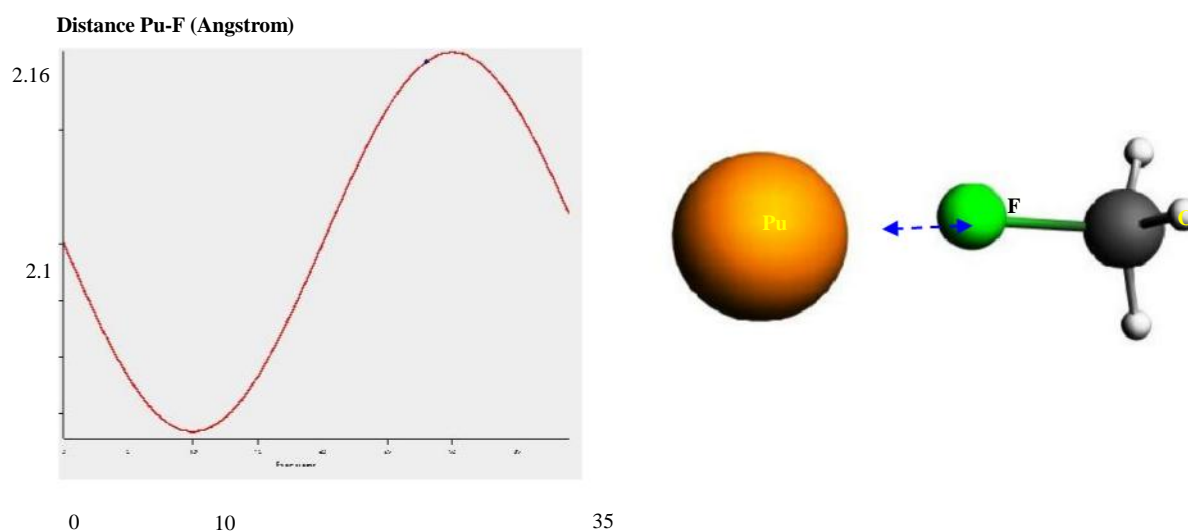


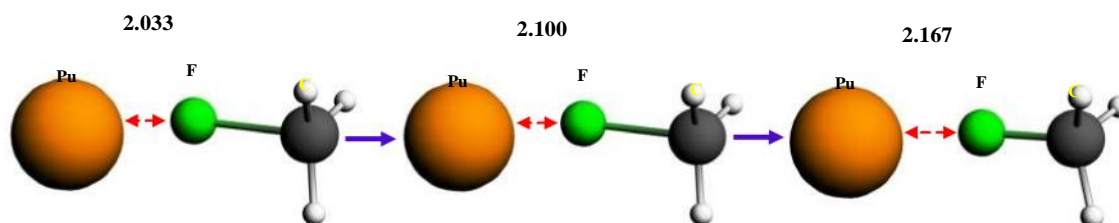
Figure 4 : Spectre de vibration de la réaction ($\text{Pu}^+ + \text{CH}_3\text{F}$) de l'état de transition.

La figure représente la variation de la distance au cours de cette vibration.

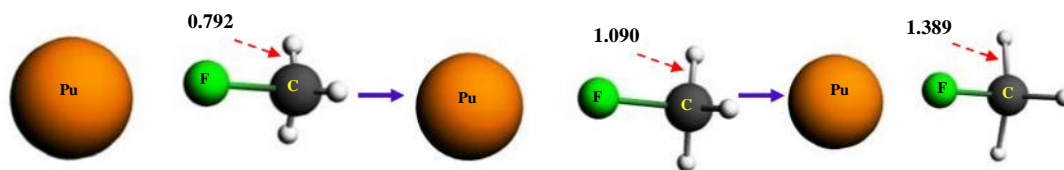


Les vibrations observées pour le Pu

- **L'élongation (Stretching)** : des longueurs des liaisons Pu-F, C-H.
Pu-F : au niveau du pic de fréquence ($f = -199 \text{ cm}^{-1}$), avec une intensité ($I = -128.81 \text{ km/mole}$).



C-H : au niveau du pic de fréquence ($f = 2998 \text{ cm}^{-1}$), avec une intensité ($I = 36.39 \text{ km/mole}$).



- **La déformation (Bending)** : la variation de angle **H-C-H** au niveau du pic de fréquence ($f = 1407 \text{ cm}^{-1}$), avec une intensité ($I = 12.40 \text{ km/mole}$).

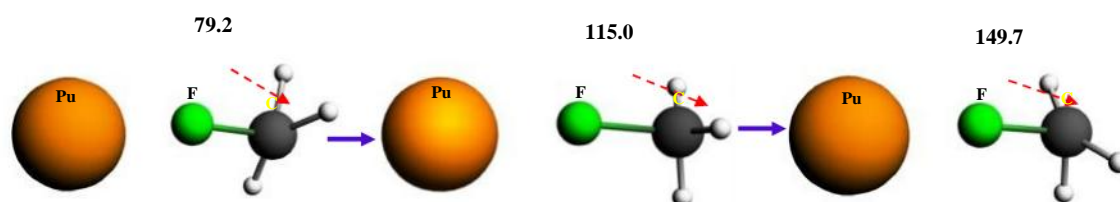


Figure 5 : Modes de vibration du complexe $(\text{CH}_3\text{F-Pu}^+)$ à l'état de transition, déformation (Bending) de l'angle H-C-H et élongation (Stretching) de la longueur de liaison Pu-F et C-H.

II.6. Mécanismes réactionnels

Des études précédentes ont montré l'existence de plusieurs types de mécanisme relatifs à l'activation des liaisons C-H et C-F ; les plus souvent rencontrés sont le mécanisme '**harpon**' et le mécanisme '**insertion-élimination**'. Afin d'établir le type de mécanisme se produisant dans nos réactions entre les mono-cations actinides ($\text{An}=\text{Np}, \text{Pu}$) et l'hydrocarbure fluoré $\{\text{An}^+ + \text{CH}_3\text{F}\}$, une analyse des différentes structures moléculaires impliquées dans ces réactions est nécessaire.

Dans la réaction $\text{Np}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ et pour les deux états de spin considérés, l'état de transition relie deux états intermédiaires IM1 et IM2, comme confirmé par les calculs IRC. On remarque que l'ion Np^+ et l'atome de fluor F s'approchent l'un de l'autre pour donner une longueur de liaison $\text{Np-F}=2.449$, cette valeur diminue dans toutes les structures TS. Dans le TS, la liaison C-F commence à se rompre avec l'augmentation de sa longueur de liaison ; par contre, la liaison F-Np^+ commence à se former et devient inférieure à celle de l'état de transition. La structure ionique de l'IM2 est formée, après la rupture de la liaison C-F ; le cation actinide

s'insère entre ces atomes C et F et forme deux liaisons Np–F et Np–C. Ce cation occupe un sommet du triangle (à angle droit) formé par les atomes C, F, et Np. Toutes les géométries des points stationnaires de cette réaction sont proches des géométries formelles définies dans le mécanisme '**insertion-élimination**'. Notamment l'existence d'un état intermédiaire IM2 non observé dans le mécanisme '**harpon**'. Ainsi, après la formation du TS, le processus d'insertion oxydative conduit à une structure IM2 stable, suivie par l'élimination du radical libre CH₃.

Dans le cas du Pu⁺, on observe que les géométries moléculaires des états stationnaires IM1 et TS sont pratiquement linéaires avec un angle Pu-F-C égale pratiquement 180°, d'autre part l'inexistence de l'état intermédiaire 2 fait que le mécanisme approprié pour cette réaction est le mécanisme **harpon**. Dans ce mécanisme, le cation actinide vient tout simplement harponner l'atome de fluore pour donner le produit An-F⁺ et le radical libre CH₃.

Au niveau énergétique, pour étudier la capacité de mono-cations à activer la liaison forte C-F de CH₃F, on a donné, dans le Tableau 2, les valeurs de la barrière d'activation, définie comme la différence d'énergie entre l'état intermédiaire IM1 et l'état de transition, ainsi que celles de l'énergie de réaction définie comme la différence d'énergie entre les réactifs et les produits de la réaction.

Tableau 2: Energie de TBE de réaction et barrière d'activation au niveau ZORA/BP86/TZP

An ⁺	Barrière d'activation Kcal/mol	Energie de réaction Kcal/mol
⁵ Np ⁺	4.1	-28.3
⁷ Np ⁺	3.2	-27.6
⁶ Pu ⁺	6.6	-23.9
⁸ Pu ⁺	7	-23.2

A partir du Tableau 2, on constate que les énergies de réaction ΔE^0 varient de – 28.3 kcal/mol pour ⁵Np⁺ à – 23.2 kcal/mol pour ⁸Pu⁺, indiquant ainsi que toutes les réactions sont exergoniques. Pour les barrières d'activation, on constate que La réaction {⁷Np⁺ + CH₃F} présente la barrière d'activation (3.2 kcal/mol) la plus basse de la série étudiée, faisant du ⁷Np⁺, le mono-cation le plus apte et efficace à activer la liaison C-F, devant son homologue Pu⁺ (Np⁺ < Pu⁺). On peut noter que ces réactions sont cinétiquement et thermodynamiquement favorables, et les énergies d'activation, qui sont basses, augmentent avec le numéro atomique des cations actinides.

II.7. Analyses effectuées

Dans le but de mieux comprendre les interactions entre les mono-cations actinides et l'hydrocarbure fluoré, on a effectué plusieurs analyses: analyse orbitalaire, analyse des populations de Mulliken (MPA) et analyse des charges de Hirshfeld (HA). L'analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF) permettra de situer le rôle des orbitales 5f du métal dans les interactions entre ce dernier et l'hydrocarbure CH₃F; alors que la MPA et la HA donnent des informations sur les différents transferts de charge se déroulant dans la molécule.

II.7.1. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF)

L'étude qualitative de ces réactions a été réalisée par l'analyse des orbitales moléculaires frontières; cette méthode affirme que les perturbations mutuelles entre les orbitales des réactifs, sont en général, les éléments qui gouvernent le déroulement de la transformation. On a regroupé dans la figure suivante les énergies et l'occupation des orbitales moléculaires frontières (dans la partie TS à la fin du fichier de sortie « out »).

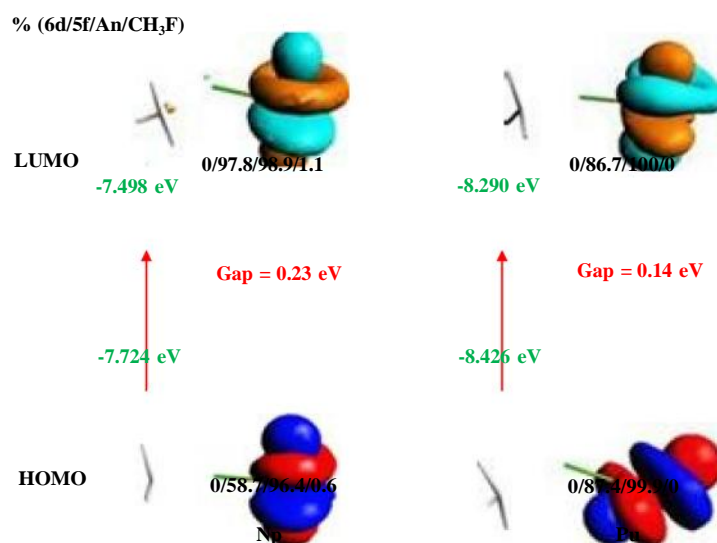


Figure 6 : Diagrammes des OMF des structures TS, calculées en phase gazeuse

La **figure 6** montre les deux OMF (la HOMO, orbitale moléculaire la plus haute occupée par un seul électron et la LUMO, la plus basse vacante), des états de transition des réactions (An⁺ + CH₃F) avec An = (Np, Pu). Les pourcentages 6d/5f/An/CH₃F indiquent les poids des orbitales 6d et 5f de l'actinide An, ainsi que celui de la molécule CH₃F. Les orbitales sont

localisées majoritairement sur le métal central An et principalement de caractère 5f,; la contribution de CH₃F reste minoritaire (ne dépassant pas 1.5%). On remarque que le gap HOMO-LUMO, très faible, diminue suivant l'ordre: Np > Pu.

II.7.2. Analyse de population de Mulliken et des charges de Hirshfeld

Dans le but de mieux comprendre les interactions entre les mono-cations actinides et la molécule CH₃F, en particulier les principaux transferts de charges ayant lieu entre ces systèmes, deux analyses de population électroniques ont été effectuées, à savoir l'analyse de population de Mulliken (MPA) et l'analyse des charges de Hirshfeld (HA).

Tableau 3 : Analyse de population de Mulliken du système An⁺+CH₃F (An = Np et Pu)

complexe		Mulliken					
		P.S			An ⁺	F	CH ₃
		An ⁺	F	CH ₃			
Np ⁺	Rea	6.000	0	0	1.000	-499	+0.499
	IM1	5.994	-0.010	0.017	0.872	-0.347	+0.475
	TS	5.787	-0.020	0.233	0.965	-0.371	+0.406
	IM2	5.235	-0.055	0.820	1.228	-0.455	+0.227
	Pr	5.061	-0.061	1	1.427	-0.427	0.000
Pu ⁺	Rea	7.000	0	0	1.000	-0.499	+0.499
	IM1	7.009	-0.021	0.0129	0.865	-0.317	0.452
	TS	6.709	-0.069	0.361	1.015	-0.386	0.371
	IM2	/	/	/	/	/	/
	Pr	6.060	-0.060	1	1.468	-0.468	0.000

Tableau 4 : Analyse de Hirshfeld du système $An^+ + CH_3F$ ($An = Np$ et Pu)

Complexe		Hirshfeld		
		An^+	F	CH_3
Np^+	Rea	1.000	-0.143	0.143
	IM1	0.756	-0.065	0.309
	TS	0.815	-0.128	0.313
	IM2	0.961	-0.223	0.262
	Pr	1.200	-0.200	0.000
Pu^+	Rea	1.000	-0.143	0.143
	IM1	0.782	-0.088	0.306
	TS	0.892	-0.194	0.302
	IM2	/	/	/
	Pr	1.264	-0.264	0.000

En dépit de ses limitations bien connues, la MPA peut indiquer approximativement les transferts de charges majeurs et les interactions de liaisons lorsque des séries homologues de molécules sont comparées. Les populations de spin métallique MPA (différence entre les populations électroniques et du métal) et les charges nettes de Mulliken et de Hirshfeld portées par le métal, l'atome de fluor et le radical CH_3 sont données dans le tableau 3, pour les deux systèmes étudiés. Le cas de ${}^7Np^+$, qui présente un mécanisme de réaction « insertion-élimination » avec un intermédiaire, IM2, entre l'état de transition TS et le produit et le cas de ${}^8Pu^+$ concerné par le mécanisme de réaction « harpon pur » avec un intermédiaire, IM1, entre les réactifs et le TS.

On discute d'abord l'analyse de population de Mulliken (MPA); on peut voir pour l'état intermédiaire IM1, que les distributions de charge et les densités de spin sont 0,872 et 5.994 pour Np, 0,865 et 7.009 pour Pu respectivement. Les résultats indiquent que les électrons non-appariés sont principalement situés sur les ions métalliques dans les états intermédiaires IM1 et que les interactions entre An^+ et CH_3F sont de nature électrostatique, comme le montrent les longues distances de liaison $An-F$ (2,45 Å en moyenne) et la distribution de charges. Les résultats MPA indiquent que, dans les états de transition (TS), les charges de An^+ , F et du groupe CH_3 sont 0.965, -0.371 et +0.406 pour le système Np (6), +1.015, -0.386 et +0.371 pour celui de Pu. Dans l'état intermédiaire IM1, la charge positive de l'ion métallique diminue, l'atome de fluor perdant une partie de sa charge négative initiale, alors que la charge du radical CH_3 reste presque constante. Dans le TS, la charge métallique est proche de la valeur initiale +1, alors que dans l'IM2 (cas de Np), cette charge augmente considérablement. Dans

l'état final, les espèces $An-F^+$ présentent des charges conformes aux électronégativités relatives du métal et de l'atome de fluor.

Une méthode alternative aux charges de Mulliken est fournie par l'analyse de Hirshfeld (HA), qui est supposée donner des charges nettes plus réalistes que la MPA. L'évolution des charges atomiques de Hirshfeld au cours de la réaction.

Comme on le voit sur ce Tableau, la réaction de Np^+ avec un hydrocarbure fluoré peut être comprise comme une réaction de simple transfert de charge débutant à partir de l'IM1, dans lequel un électron est transféré des orbitales atomiques de Np^+ à la molécule CH_3F dans la première étape de la réaction (IM1 → TS).

En outre, le transfert de charge dans le cas de Np^+ , qui présente un mécanisme « insertion-élimination », est trouvé plus important que dans le cas de Pu^+ , qui a un mécanisme « harpon ». Ainsi, le mécanisme « insertion-élimination » favorise généralement le transfert de charge de An^+ vers CH_3F .

Chapitre III : Etude de la réaction $\text{Ln}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$)

III.1. Etude de la réaction $\text{Ln}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$)

Comme indiqué précédemment, dans le but d'effectuer une comparaison de la réactivité de mono-cations actinides avec celle de leurs homologues lanthanides, nous avons donc procédé à l'étude de la réactivité d'éléments cationiques lanthanides, en effectuant des calculs LT pour déterminer les réactions entre les mono-cations lanthanides Ln^+ (Yb, Lu) et l'hydrocarbure fluoré CH_3F , en utilisant la méthode DFT relativiste ZORA /BP86 /TZP.

III.2. Etude de la réaction $\text{Yb}^+ + \text{CH}_3\text{F}$

Les résultats des calculs LT nous permettent ainsi d'accéder aux différentes espèces impliquées dans la réaction; dans la figure 7, ci-dessous, est illustré le profil énergétique, ainsi que les géométries optimisées des états stationnaire (IM, TS et produits) de la réaction $\text{Yb}^+ + \text{CH}_3\text{F}$.

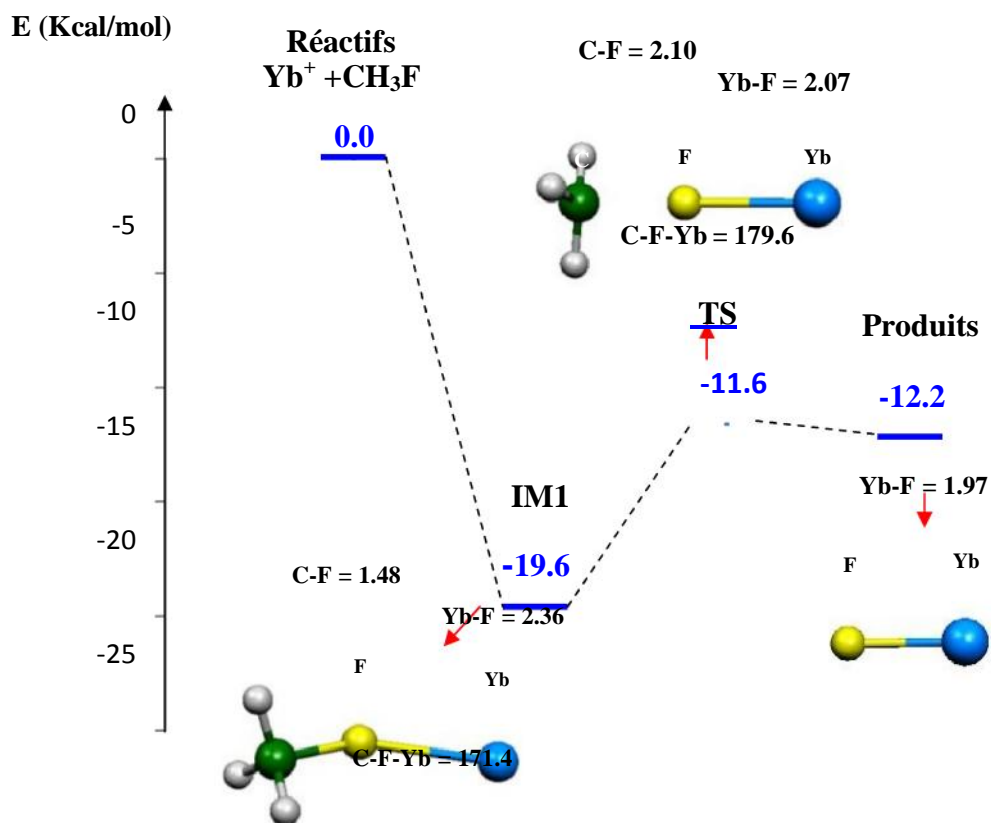


Figure 7: Profil énergétique de la réaction ($\text{Yb}^+ + \text{CH}_3\text{F}$)

On signale que le seul état de spin possible (Yb^1) a été représenté; sur ce profil, on constate que la barrière d'activation, définie comme la différence d'énergie entre l'état de transition (TS) et l'état intermédiaire 1 (IM1), est de 8 kcal/mol, barrière jugée accessible. L'énergie de réaction est calculée égale à -12.2 kcal/mol. Ceci montre que cette réaction est favorable cinétiquement et thermodynamiquement.

La figure 8 présente le spectre de fréquences de l'état de transition du système ($Yb^+ + CH_3F$), le TS étant caractérisé logiquement par une seule fréquence imaginaire, correspondant souvent à une vibration 'stretching' (variation de la longueur d'une liaison LnF ou C-F).

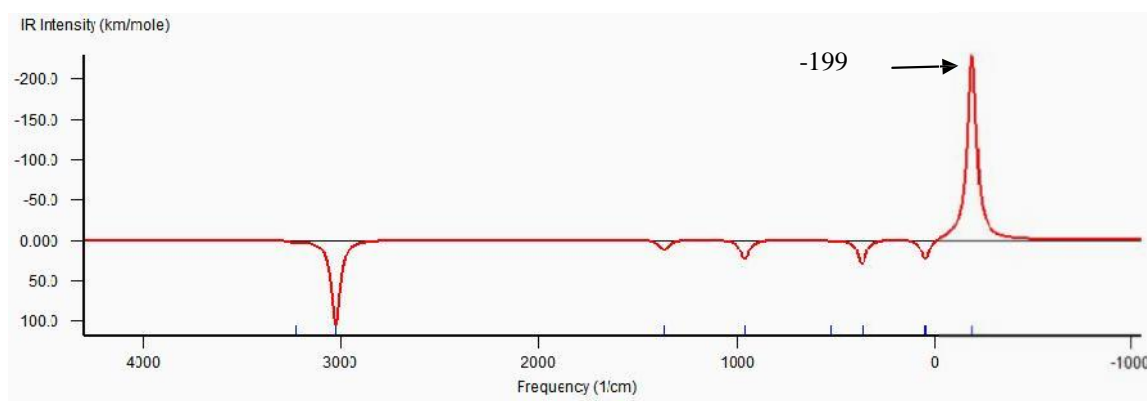


Figure 8: Spectre de vibration de l'état de transition de la réaction ($Yb^+ + CH_3F$).

Vibration moléculaire

La fréquence de vibration dans le cas de l'état de transition TS de la réaction $Yb^+ + CH_3F$ donne lieu à des vibrations simultanées des différents atomes de la molécule. A titre d'exemple, on donne en figure 9, les types de vibrations observées dans l'état de transition à la fréquence -199 cm^{-1} (stretching et bending).

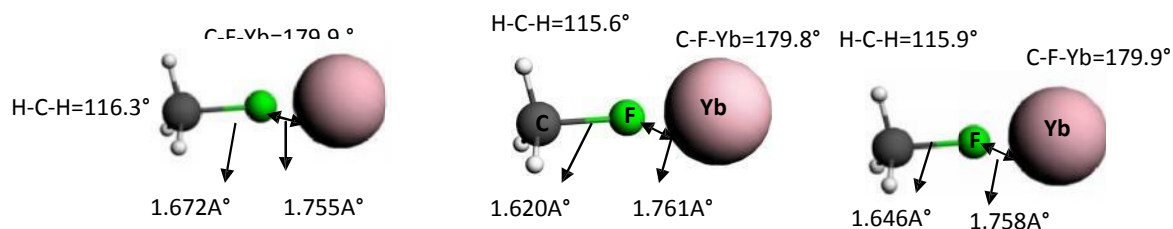


Figure 9: Modes de vibration du complexe ($Yb^+ + CH_3F$) à l'état de transition ; déformation (Bending) de l'angle C-F-Yb et élongation (stretching) de la longueur des liaisons F-Yb au niveau du pic -199 cm^{-1} .

Les étapes de vibration sont présentées dans la figure 3, on a :

La déformation 'bending', représentant la variation des angles C-F-Yb et H-C-H au niveau du pic ($f = -99\text{cm}^{-1}$) on observe: C-F-Yb = 179.9°, 179.8° et 179.9°

et: H-C-H = 115.9°, 115.6° et 116.3°

Et la déformation 'stretching', correspondant à la variation des longueurs de liaison C-F et Yb-F au niveau du pic ($f = -199\text{cm}^{-1}$) ;

On voit : C-F = 1.66 Å, 1.62Å et 1.67Å°

Et : F-Yb = 1.76 Å, 1.76 Å° et 1.76Å°

III.3. Etude de la réaction $\text{Lu}^+ + \text{CH}_3\text{F}$

Comme pour la réaction précédente, on représente le profil de la réaction $\text{Lu}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ (donné en figure 10 (où on a considéré les eux états de spin possibles pour Lu(0) et Lu(2)).

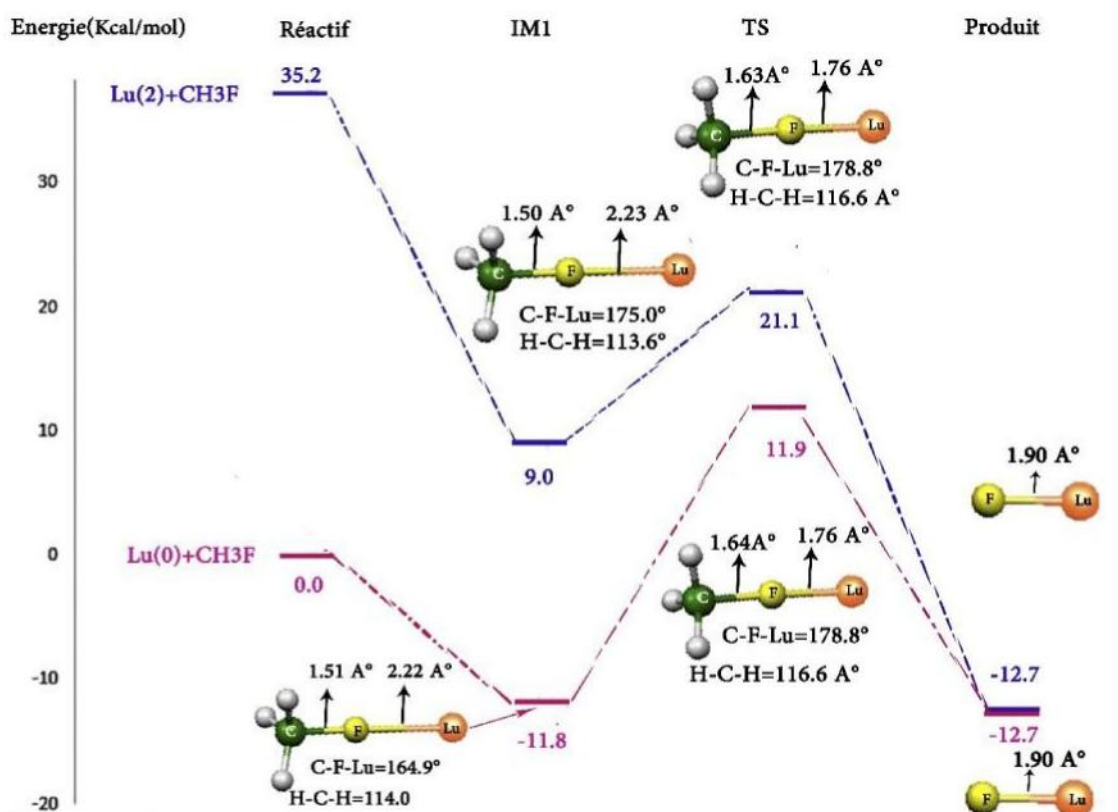


Figure 10: Profil énergétique de la réaction ($\text{Lu}^+ + \text{CH}_3\text{F}$)

Dans le cas de Lu, on remarque, en comparant les deux profils obtenus (pour les spins 0 et 2), que l'état singulet (0) est le plus bas en énergie par rapport à l'état triplet (2) avec une différence d'énergie entre ces deux états égale à 35.2 eV.

La barrière d'activation relative au spin 2 est de 12.1 kcal/mol, nettement plus basse par rapport à celle correspondant au spin 0, avec une valeur relativement élevée de 23.7 kcal/mol. D'autre part, l'énergie de réaction est -47.9 et -12.7 kcal/mol pour les spins 2 et 0 respectivement. En effet, la réaction de l'état triplet est favorable cinétiquement et thermodynamiquement.

On a montré, dans les profils énergétiques (voir figures 1 et 4), toutes les structures moléculaires optimisées au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP, des réactions $\{Ln^+ + CH_3F\}$ ($Ln^+ = Yb, Lu$) avec leurs énergies totales de liaison (TBE) en kcal/mol, ainsi que les paramètres géométriques de ces structures tels que les longueurs de liaisons données en angströms et les angles en degrés.

Toutes ces réactions sont caractérisées par la présence d'un seul état intermédiaire IM1 entre les réactifs et l'état de transition, ce dernier reliant directement les produits. On observe la formation d'une liaison entre l'ion Ln^+ et l'atome de fluor F ($Ln-F$), alors que la longueur de la liaison C-F diminue (au niveau de l'IM1). Dans le TS, la liaison C-F commence à se rompre avec l'augmentation de sa longueur de liaison; par contre, la liaison F-Ln commence à se renforcer pour finalement se raccourcir au niveau du produit $Ln-F^+$. Il est à signaler que les atomes de carbone C, de fluor F et du mono-cation actinide restent pratiquement alignés le long de la réaction; cette caractéristique et l'inexistence d'un état intermédiaire IM2 correspondent bien au mécanisme dit '**mécanisme harpon**', observé dans les réactions $\{Ln^+ + CH_3F\}$ (avec $Ln^+ = Yb, Lu$) au contraire des réactions $\{An^+ + CH_3F\}$ dont le mécanisme est '**insertion-élimination**' (voir paragraphe ci-dessous).

III.4. Mécanisme réactionnel dans le cas des mono-cations lanthanides

Nous avons étudié en détail les processus de réactions $\{Ln^+ + CH_3F\}$ impliquant les mono-cations lanthanides ($Ln = Yb, Lu$).

Les réactions des systèmes lanthanides Ln étudiés avec le fluorométhane montrent un seul mécanisme, pouvant être décrit comme suit : le rapprochement des réactifs est dû à une interaction électrostatique attractive entre le mono-cation Ln^+ et le CH_3F , ayant pour résultat la formation d'un complexe IM1 ion-dipôle stable, Ln^+-CH_3F . Après cette étape, le changement géométrique le plus significatif est l'allongement de la liaison C-F, tandis qu'au niveau énergétique, le complexe intermédiaire se situe au-dessous des réactifs de l'état fondamental. Après les TS, où la liaison C-F est rompue, l'ion lanthanide est lié à l'atome de fluor, cette dernière étape reliant directement le TS aux produits (l'espèce ionique LnF^+ et le

radical libre CH₃) sans aucun état intermédiaire IM2 entre le TS et les produits. Cela a été prouvé par des calculs IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) qui montrent que le TS relie bien l'état intermédiaire IM1 (calcul en chemin 'backward' de l'IRC) et les produits (correspondant au calcul en chemin 'forward' de l'IRC).

Donc, les résultats obtenus dans ces deux exemples d'une série des mono-cations lanthanides montrent un processus réactionnel où les géométries des points stationnaires sont des géométries formelles définies dans le mécanisme 'harpon'.

III.5. Considérations énergétiques des réactions

On donne dans le tableau 5 ci-dessous, les énergies d'activation et de réaction calculées au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP.

Tableau 5 : Energie de TBE de réaction et barrière d'activation au niveau ZORA/BP86/TZP

Ln ⁺	Barrières d'activation (kcal/mol)	Energie de réaction (kcal/mol)
⁰ Lu ⁺	23.7	-12.7
² Lu ⁺	12.1	-47.9
¹ Yb ⁺	6.4	-12.2

Selon le tableau ci-dessus, on remarque que les énergies d'activation ΔE varient de 6.4 kcal/mol pour ¹Yb⁺ à 23.7 kcal/mol pour ⁰Lu⁺ indiquant ainsi que toutes les réactions sont favorables. Avec les barrières d'activation données dans le **tableau 5**, on peut classer la capacité des mono-cations lanthanides pour activer la liaison C-F du fluorométhane, en d'autres termes leurs réactivités, comme suit : ⁰Lu⁺ > ²Lu⁺ > ¹Yb⁺.

On observe que l'énergie d'activation pour les lanthanides est plus grande par rapport à celle des actinides. Cela nous montre nettement qu'il est plus facile de rompre une liaison C-F de CH₃F par un mono-cation actinide que par son homologue lanthanide.

III.6. Analyses effectuées

Afin de mieux comprendre les interactions interatomiques sur les différents transferts de charge se déroulant lors des réactions, on a effectué plusieurs analyses telles que : Analyse orbitale, analyse des populations de Mulliken, analyse des charges de Hirshfeld. L'analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF) permettra de situer le rôle des orbitales 4f du métal dans les interactions entre ce dernier et l'hydrocarbure CH₃F, alors que l'analyse des

populations de Mulliken et celle de Hirshfeld nous renseignent sur les principaux transferts de charge au sein du système moléculaire.

III.6.1. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF)

Pour bien comprendre le rôle des orbitales moléculaires frontières dans les mécanismes d'activation de la liaison C–F par des cations lanthanides, à part celles des couches de valence d et f dans la covalence et la stabilité des composées organométalliques étudiés, on exécute une analyse orbitalaire en donnant les énergies et les compositions des orbitales moléculaires frontières (OMF). On donne, dans la figure 11 les OMF avec les pourcentages $\%(5d/4f/Ln/CH_3F)$ pour les contributions orbitalaire métalliques 5d et 4f.

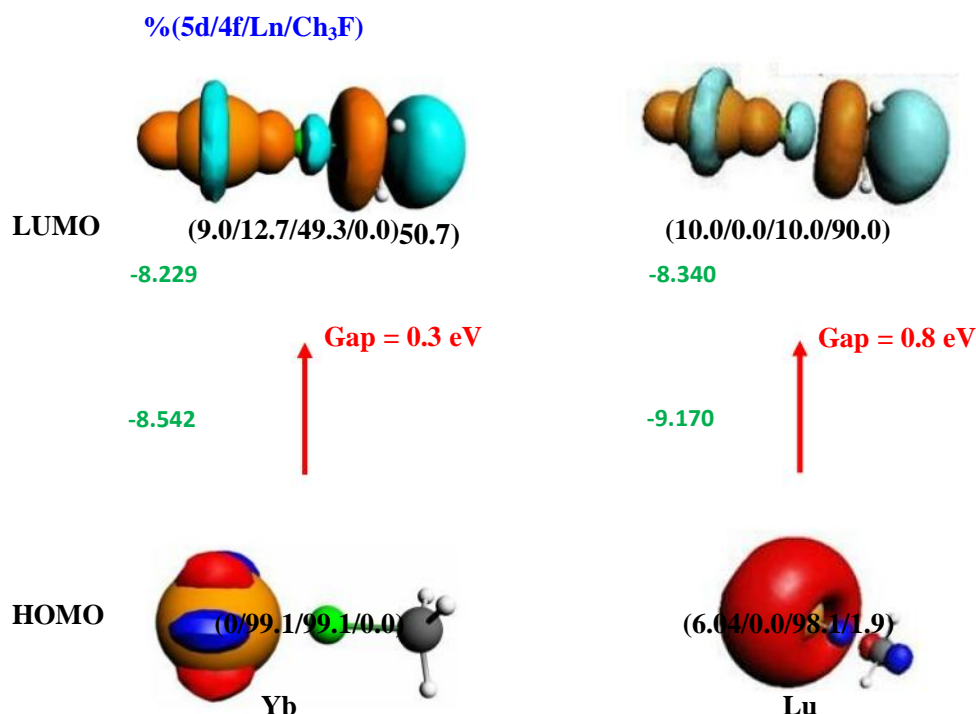


Figure 11 : Diagramme des OMF des structures TS, calculées en phase gazeuse.

D'après la figure 11, les énergies des HOMOs des composés de lanthanides sont plus basses relativement à celles des actinides; de plus, on remarque une contribution majoritaire des électrons 5f du mono-cation actinide dans les HOMO des composés organo-actinides (plus de 90%), alors que celle des orbitales 4f des lanthanides est nulle dans le cas de Lu uniquement par contre le Yb a 99.1%. Les orbitales sont localisées majoritairement sur la

molécule CH₃F, pour la LUMO de Yb, elle est de 50.7%; cependant, dans le cas de Lu, elle est de 90% environ. La contribution de l'entité CH₃F est très faible dans la HOMO. D'autre part, on note que le gap HOMO-LUMO, de valeur faible, augmente de Yb à Lu, par comparaison à ce qui a été observé pour les actinides.

III.6.2 Analyse de population de Mulliken et analyse des charges de Hirshfeld

Pour bien expliquer les principaux transferts de charge qui se déroulent dans les systèmes étudiés, on a procédé deux analyses de charges: Analyse de population de Mulliken et Analyse des charges de Hirshfeld. Les densités de spin et les charges nettes portées par le métal (Yb, Lu) et par les ligands sont données dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6 : Analyse des charges de MPA et HA (en bleu) des systèmes ¹Yb⁺ + CH₃F

Yb ⁺	SP	Q(Yb ⁺)	Q(CH ₃)	Q(F)
IM1	1.030	0.867 (+0.797)	0.475 (0.305)	-0.342 (-0.102)
TS	0.593	1.131 (+1.012)	0.332 (0.273)	-0.463 (-0.286)
Produits	0	1.548 (+1.344)	0.00 (0.00)	-0.548 (-0.344)

L'analyse de population de **Mulliken** (MPA) montre bien la donation ligand-métal (les transferts de la charge majeure du ligand CH₃F vers le métal); cette donation est mise en œuvre en même temps par la charge nette métallique qui est énormément plus petite que son état d'oxydation, et par les charges négatives faibles étendue par l'atome F ; les interactions entre Ln⁺ et CH₃F sont de nature électrostatique.

Dans l'état intermédiaire IM1, la charge positive de l'ion métallique diminue, l'atome de fluor perdant une partie de sa charge négative initiale. Dans les produits, les espèces An-F possèdent des charges identiques, conformément aux électronégativités relatives du métal et de l'atome de fluor.

L'analyse de **Hirshfeld** (HA) illustre que les charges nettes atomiques s'accordent bien avec l'intuition chimique. Dans le tableau 2, sont données les charges atomiques de Hirshfeld des différentes espèces observées durant la réaction, pour le cas caractéristique du mécanisme "**Harpon**", celui de la réaction ¹Yb⁺ + CH₃F (des charges nettes de CH₃, des atomes Yb et F pour tous les états stationnaires impliqués dans la réaction). Cette réaction peut être

équivalente à une réaction de simple transfert de charge à partir de l'IM1, avec lequel un électron est cédé des orbitales atomiques de Yb^+ aux orbitales de la molécule CH_3F dans la première étape de la réaction (IM1 \rightarrow TS). En comparant ce résultat à celui trouvé dans le cas des actinides, régis par deux mécanismes **Harpon** et **insertion-élimination**, on trouve que le transfert est plus significatif dans le cas de mécanisme **Harpon** indiqué dans les réactions de mono-cations actinides avec la molécule CH_3F . La donation ligands-métal est représentée par la charge nette du métal central et les faibles charges négatives étendues par les autres ligands. On observe que les charges nettes portée par le métal central lanthanide sont plus élevées que celles des actinides, ce qui implique que la donation ligand-métal est plus importante dans les complexes d'actinides.

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons étudié la réactivité en phase gazeuse d'une série de mono-cations actinides et lanthanides vis-à-vis du fluorométhane CH_3F . Pour cette étude, nous avons mis en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité dans son approche relativiste (technique DFT/ZORA/BP86). La surface d'énergie potentielle a été analysée au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT/BP86 et les chemins de réaction ont été caractérisés par la localisation des points stationnaires correspondants.

Les calculs des énergies d'activation ont montré que les réactions sont cinétiquement favorables. Les structures intermédiaires et les états de transition ont été localisés en suivant des calculs LT et IRC. L'activation de la liaison C–F pour former M–F^+ ($\text{M} = \text{An}, \text{Ln}$) est le processus principal de la réaction; elle procède suivant un mécanisme de type « **harpon** » dans le cas de lanthanides (Yb, Lu). Par contre, dans les actinides, on a vu les deux mécanismes: un mécanisme de type « **harpon** » pour le (Pu) et un mécanisme dit « **insertion-élimination** » est obtenu dans le cas de (Np) actinides. L'énergie d'activation augmente avec le numéro atomique de l'actinide. Basé sur les résultats des barrières d'activation, l'ordre suivant de réactivité envers l'activation de la liaison C–F est présenté : $\text{Pu}^+ \quad \text{Np}^+$ pour les actinides et ${}^0\text{Lu}^+ \quad {}^2\text{Lu}^+ \quad {}^1\text{Yb}^+$ pour les lanthanides.

En résumé, notre étude a montré que les ions actinides interagissent plus fortement avec la molécule CH_3F que leurs homologues lanthanides. De plus, ces travaux ont déterminé l'importance du rôle joué par les orbitales 5f des métaux actinides (OMF constituées majoritairement par les électrons 5f), bien que les orbitales 4f des lanthanides participent très peu aux liaisons chimiques.

La donation des orbitales f est calculée majoritaire chez les actinides (5f), en comparaison aux lanthanides où l'orbitale 4f participe très peu aux liaisons, ce rôle important étant tenu par les autres orbitales de lanthanide.

Les analyses exécutées sur ces réactions (orbitale, Mulliken et Hirshfeld) nous ont permis de décrire les interactions entre les orbitales de métal (Pu, Np), (Yb, Lu) et l'hydrocarbure fluoré CH_3F ; cette étude a permis de mettre en relief l'importance des orbitales 5f des actinides dans la réactivité des cations actinides, alors que les orbitales n'interviennent pratiquement pas lors de la réactivité des lanthanides.

Ce travail d'initiation à la recherche nous a permis de nous renseigner et de bien utiliser certains logiciels de chimie quantique tels qu'ADF (Amsterdam Density Functional) pour les calculs et MOLEKEL pour la visualisation de molécules.

Bibliographie

- [1] (a) W.J. Evans, J.R. Walensky, J.W. Ziller, A.L. Rheingold, *Organometallics*, 2009, 28, 3350. (b) W.J. Evans, N.A. Siladke, J.W. Ziller, *Chem. Eur. J.*, 2010, 796.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* (1964) 136.
- [3] W. Kohn, L. Sham, *J. Phys. Rev. A* (1965), 1133.
- [4] D. L. Clark, M. M. Miller, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 772.
- [5] H.H. Conrehl, G. Hornung, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 9960.
- [6] J.B. Schilling, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10734.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, 140, A1133.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 1964, 136, B864.
- [9] (a) C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor Chem Acc* 1998, 99, 391. (b) ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit.
- [10] (a) J.P. Perdew, *Phys. Rev.*, 1986, B33, 8822. (b) erratum J.P. Perdew, *Phys. Rev.*, 1986, B33, 7046.
- [11] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [12] ADF2010.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [13] P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends, *Int J Quantum Chem* 1988, 33, 87.
- [14] G. te Velde, E.J. Baerends, *J Comput Phys* 1992, 99, 84.
- [15] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. Snijders, T. Ziegler, *J. Comp. Chem.*, 2001, 22, 931.
- [16] E.J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem Phys* 1973, 2, 41.
- [17] A.D. Becke, *Phys. Rev.*, 1988, A38, 3098.
- [18] J.P. Perdew, *Phys. Rev.*, 1986, B33, 8822.
- [19] E. van Lenthe, A.E. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 8943.
- [20] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, New-York, 2006.
- [21] MOLEKEL4.3. P. Flukiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland). 2000. <http://www.cs.ch/molkelcs>.
- [22] D. Zhang, C. Zhang, C. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 640, 121.
- [23] (a) K. Jr. Street, G.T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 2790. (b) R.E. Connick, Z.Z. Huges, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 6012. (c) *Encyclopedia of Computational Chemistry*. J. Wiley and Sons, **1998**.

Annexes

Annexe 1: Exemple de fichier de données « input » du programme de calcul ADF

[Il s'agit d'un calcul de transition linéaire (LT) sur la réaction ($\text{Pu}^+ + \text{CH}_3\text{F}$) au niveau théorique DFT/ZORA/BP/TZP]

Occupations smearq=0.001

TITLE CH3FPu+

ATOMS

1 C	-1.666860000000	-1.188440000000	-0.098829800000
2 H	-0.833527000000	-0.741053000000	0.443271000000
3 F	-0.251165000000	-3.969950000000	0.627999000000
4 H	-2.649920000000	-1.227830000000	0.382697000000
5 H	-1.608530000000	-1.270140000000	-1.189730000000
6 Pu	-1.642480000000	-4.009930000000	0.068851800000

END

GUIBONDS

1 5 1 1.0

2 1 3 1.0

3 1 4 1.0

4 1 2 1.0

END

CHARGE +1 5

UNRESTRICTED

BASIS

type TZP

core Medium

createoutput None

END

XC

GGA Becke Perdew

END

RELATIVISTIC Scalar ZORA

GEOMETRY

Transit 15

smooth aggressive

optim Cartesian

END

SAVE TAPE21 TAPE13

SCF

iterations 500

converge 1.0e-6 1.0e-3

mixing 0.05

lshift 0.018

END

INTEGRATION 6 6 6

NOPRINT LOGFILE

eor

Annexe 2: Résolution des équations Kohn-Sham par la méthode SCF

