

Résumé

Le but principal de cette étude est d'explorer théoriquement la réaction d'activation de la liaison $C - Cl$ du chlorométhane par les cations lanthanides Pm^+ , Sm^+ et Eu^+ au moyen de l'approche DFT relativiste dans son approximation régulière à l'ordre zéro. La fonctionnelle échange corrélation utilisée est BP86 avec une base d'orbitales TZP. Les résultats obtenus montrent que cette réaction se fait selon le mécanisme insertion-élimination quelque soit le cation mis en jeu et que les ions lanthanides sont très efficaces pour activer la liaison $C - Cl$ en raison des faibles énergies d'activation. L'ion Pm^+ , qui présente une faible énergie d'activation, est le plus réactif, suivi par l'ion Sm^+ et enfin le cation Eu^+ , qui présente la plus importante énergie d'activation est le moins réactif. L'analyse de charge montre qu'il y a un transfert de charge électronique du cation lanthanide vers le chlore, observé dans toute les réactions.

Mots clés : Liaison $C - Cl$, chlorométhane, cations lanthanides, mecanisme insertion-élimination

Abstract

The aim of this study is to explore theoretically the chloromethane $C - Cl$ bond activation reaction by the lanthanides cations Pm^+ , Sm^+ and Eu^+ using the relativistic DFT approach in its zero-order regular approximation. The functional exchange correlation used is BP86 with TZP basis set. The results obtained show that this reaction takes place according to the insertion-elimination mechanism regardless of the cation involved and that the lanthanide ions are very effective in activating the $C - Cl$ bond because of the low activation energies. The Pm^+ ion which has the low activation energy is the most reactive, followed by the Sm^+ ion and finally the Eu^+ cation, which exhibits the highest activation energy, is the less reactive. The charge analysis shows that there is an electronic charge transfer from lanthanide cation to chlorine, observed in all reactions.

Keywords: $C - Cl$ bond, chloromethane, lanthanide cations, insertion-elimination mechanism

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Je tiens à remercier son directeur le professeur. Hamid BOUZAR ainsi que tous les membres du laboratoire, chercheurs et ingénieurs, particulièrement ceux de l'équipe n ° 2 pour leur aide et leur bienveillance.

J'adresse mes sincères remerciements à ma directrice de stage la Maître de Conférences.TALBI Fatiha pour le bon suivi de mon travail, son encouragement, sa disponibilité et son aide judicieux tout au long de ce travail.

Je souhaite aussi exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury , le professeur MEGCHICHE E. Hocine de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, ainsi que le professeur MITICHE M. Djerdjer d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi aux doctorants de l'UMMTO qui ont sû m'orienter durant tout le long de mon stage . Je n'oublie pas mes camarades Masters qui m'ont aussi apporté soutien et aide. Je les remercie encore une fois car sans eux ce travail aurait été beaucoup plus difficile à faire.

Je remercie chaleureusement tous les professeurs de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou qui ont contribué à ma formation tout au long de ces années d'études.

Mes sincères remerciements à tous les membres de ma famille en particulier mes parents envers lesquels ma gratitude est incommensurable, pour leur soutien et leur aide tout au long de mes études.

Table des matières

Table des figures	v
Introduction générale	1
1 <i>Rappels théorique</i>	3
1.1 Equation de Schrodinger	3
1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	4
1.3 Approche de Hartree	4
1.4 Approche de Hartree-Fock	5
1.5 Corrélacion électronique	6
1.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité	6
1.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	7
1.6.2 Equations de Kohn et Sham	8
1.6.3 Résolution des équations de Kohn-Sham	9
1.6.4 Méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité	10
2 <i>Méthodologie</i>	12
2.1 Code de calcul ADF	12
2.2 Les fonctions de base de Slater	12
2.3 Approximation du \llcorner cœur gelé \lrcorner	13
2.4 Energie Totale de liaison TBE	13
2.5 Optimisation des géométries	14
2.6 Effets relativistes	14
2.7 Calcul des charges	15
2.8 Détails des calculs	15

3	<i>Réactivité des cations Pm^+, Sm^+ et Eu^+ vis-à-vis de CH_3Cl</i>	17
3.1	Description des réactifs	17
3.1.1	La molécule chlorométhane	18
3.1.2	Les cations de lanthanide	19
3.2	Géométrie des points stationnaires	20
3.3	Profils énergétiques des réactions	22
3.4	Mécanisme des réactions	25
3.5	Evolution de la charge au cours de la réaction	26
	Conclusion générale	29
	Bibliographie	30

Table des figures

2.1	Méthodologie suivie pour les calculs	16
3.1	Structure géométrique optimisée de CH_3Cl	18
3.2	Spectre de vibration de CH_3Cl	19
3.3	Spectre de vibration de la structure de l'état de transition de la réaction $Pm^+ + CH_3Cl$	20
3.4	Géométries optimisées des points stationnaires des réactions : (A) $Pm^+ + CH_3Cl$. (B) $Sm^+ + CH_3Cl$. (C) $Eu^+ + CH_3Cl$	21
3.5	Profils énergétiques des réactions : (A) $Pm^+ + CH_3Cl$. (B) $Sm^+ + CH_3Cl$. (C) $Eu^+ + CH_3Cl$	23
3.6	Mécanisme insertion-élimination	25
3.7	Mécanisme harpon	25
3.8	Mécanisme d'activation de la liaison $C - Cl$ par les ions Ln^+ ($Ln = Pm, Sm, Eu$)	26
3.9	Evolution de la charge d'Hirshfeld des entités Ln , Cl et CH_3 au cours de la réaction (A), (B) et (C).	27

Introduction générale

L'étude de l'activation des liaisons fortes par des systèmes faisant intervenir des éléments du bloc f est un domaine intensivement exploré durant ces deux dernières décennies [1–7]. De part leurs propriétés physico-chimiques particulières, suscitant un grand intérêt autant du point de vue de la recherche théorique que de la recherche expérimentale, ces éléments sont considérés comme étant très prometteurs dans des domaines variés tels que la catalyse et les processus d'oxydoréduction. Un certain nombre de travaux, que ce soient expérimentaux ou théoriques, ont permis de montrer que les lanthanides que ce soit dans leur forme cationique ou complexes ont une réactivité particulièrement riche. Par exemple ils sont capables d'activer les liaisons fortes telles que les liaisons $C-H$ et $C-C$ des hydrocarbures, et $C-F$ des fluorocarbures [8–10]. Sur le plan expérimental, le groupe de Gibson a pu mettre en évidence l'activation, en phase gazeuse, des liaisons $C-H$ des hydrocarbures cycliques par les ions lanthanides et quelques ions actinides en utilisant les techniques de spectrométrie de masse. Par ailleurs, grâce à la spectroscopie de masse par résonance cyclotron ionique, Cornehl et son groupe [11] ont étudié expérimentalement la réactivité en phase gazeuse des cations lanthanides avec des hydrocarbures fluorés. Ils ont montré que l'activation de la liaison $C-F$ se déroule principalement par l'abstraction de l'atome de F via le «mécanisme du harpon», alors que Koyanagi et al. [12] ont mis en évidence l'activation de la liaison $C-F$ par les cations lanthanides via le mécanisme d'insertion – élimination.

L'activation de la liaison $C-Cl$ du chlorométhane par les ions lanthanides est un domaine peu étudié expérimentalement [13] et quasiment inexistant théoriquement d'où notre intérêt pour ce thème. Le sujet abordé dans ce travail concerne donc l'étude théorique de la réactivité

des cations lanthanides Pm^+ , Sm^+ et Eu^+ vis à vis de la molécule chlométhane CH_3Cl . Cette propriété (la réactivité), notion très peu connue à ce jour, se manifeste par l'activation de la liaison $C-Cl$. Pour cela, nous avons mis en œuvre des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au moyen du code ADF (Amsterdam Density Functional). Les effets relativistes, du fait de la présence d'éléments lourds, sont pris en compte dans le cadre de l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA). Nous avons choisi la fonctionnelle de Becke pour l'échange et celle de Perdew pour la corrélation et la base d'orbitales de type Slater TZP. Ce travail se présente sous forme de trois chapitres, dans le premier chapitre nous présenterons les rappels théoriques sur l'approche quantique, dans le deuxième, la méthodologie suivie concernant les calculs DFT sera illustré et le troisième chapitre rassemblera les principaux résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Nous terminerons par une conclusion générale dans laquelle nous résumerons les principaux résultats obtenus.

Rappels théorique

1.1 Equation de Schrodinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925 [14].

qui prend la forme d'une équation aux valeurs propres suivante :

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (1.1)$$

La forme générale de l'opérateur Hamiltonien dans un contexte moléculaire prend en compte cinq contributions à l'énergie totale du système : les énergies cinétiques des électrons et des noyaux correspondant respectivement aux premier et deuxième termes de l'équation (1.3), l'énergie d'attraction électron-noyau donnée par le troisième terme, et les énergies de répulsions électron-électron et noyau-noyau correspondant respectivement aux quatrième et cinquième termes de la même équation.

Pour un système constitué de N électrons et M noyaux il prend la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (1.2)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha}^M -\frac{1}{2} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha}^M \frac{z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \sum_{i < j}^N \frac{z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{\alpha < \beta}^M \frac{z_{\alpha} z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (1.3)$$

Une résolution directe de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, en utilisant cet hamiltonien tel quel, est une tâche extrêmement compliquée, qui n'a été effectuée avec une précision extrême que pour quelques petits atomes et petites molécules diatomiques.

Normalement, des approximations supplémentaires sont donc nécessaires pour résoudre ce problème.

1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Un paramètre important du problème est le rapport entre la masse des noyaux et la masse des électrons, $M_{1H}/m_e \approx 1800$ pour le noyau le plus léger (le proton $1H$). Ce rapport entraîne une différence inverse du même ordre de grandeur entre l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons ($T_N \ll T_e$). Les différences d'énergie entre états différents par les mouvements nucléaires (états rotationnels et vibrationnels) seront donc plus faibles que les différences d'énergie entre états différents par les mouvements électroniques (états électroniques).

Partant de ce constat, il est possible de négliger le mouvement des noyaux pour calculer les énergies électroniques, ce qui revient à considérer des noyaux de masse infinie. On se ramène alors au problème suivant :

$$\hat{H}_e \Psi_e = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}) \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1.4)$$

Dans cette expression, H_e et E_e sont respectivement l'hamiltonien et l'énergie électronique du système, correspondant au cas où les noyaux seraient fixés dans l'espace. L'énergie totale du système, donnée par la somme $E = E_e + E_{nucl}$, est calculée en fonction de l'ensemble des coordonnées des noyaux qui est appelée surface d'énergie potentielle. Sa connaissance apporte des informations sur la molécule étudiée (positions d'équilibre et modes de vibrations notamment).

Malgré cette simplification conséquente, la résolution de cette équation est toujours très difficilement réalisable à cause de la complexité des mouvements électroniques et des interactions qui la régissent.

1.3 Approche de Hartree

Dans la continuation de ce qui a été fait pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger, Douglas Hartree proposa en 1928 sa méthode. Elle consiste à écrire une équation polyélectronique de N électrons en N équations monoélectroniques. Ainsi la fonction d'onde totale s'écrit comme le produit des N fonctions d'onde de chaque électron ϕ_i :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(r_i) \quad (1.5)$$

Sachant que l'on sait traiter le cas d'un atome avec un seul électron, il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel sur la base du cas mono-électronique. 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. Les équations de Schrödinger mono-électroniques s'écrivent alors comme suit :

$$-\frac{1}{2}\nabla_i^2\phi_i + V_{eff}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (1.6)$$

Où le potentiel effectif V_{eff} doit tenir compte de l'interaction électron-noyaux :

$$V_{ne} = -\sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (1.7)$$

Et du potentiel électrostatique moyen $V_{ee}(r_i)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins :

$$V_{ee} = \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\phi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3r_j \quad (1.8)$$

1.4 Approche de Hartree-Fock

Dans le cas d'une fonction d'onde multiélectronique, il est nécessaire de tenir compte de deux propriétés importantes : antisymétrie et principe de Pauli que l'approximation de Hartree ignore. C'est pourquoi dans l'approximation de Hartree-Fock la fonction d'onde est donnée par le déterminant de Slater :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \cdots & \Psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_N) & \cdots & \Psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

Où la fonction d'onde mono-électronique s'écrit sous la forme $\Psi_i(x) = \phi_i(x_i)\alpha(\chi_i)$ Avec α la fonction orthonormée de spin $(\pm\frac{1}{2})$.

Et l'énergie correspondante s'exprime alors par :

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_i \hat{h}(i) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle = \sum_i \hat{h}_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\hat{j}_{ij} - \hat{k}_{ij}] \quad (1.10)$$

Dans laquelle, \hat{h}_i , \hat{j}_{ij} et \hat{k}_{ij} représentent respectivement les intégrales de cœur, coulombienne et d'échange données par :

$$\hat{h}_i = \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{|\hat{r}_i - \hat{R}_{\alpha}|} | \Psi_i \rangle \quad (1.11)$$

Représente l'énergie d'un électron i décrit par l'orbitale moléculaire Ψ_i

$$\hat{j}_{ij} = \int \Psi_i^*(1) \Psi_i(1) \frac{1}{|\hat{r}_1 - \hat{r}_2|} \Psi_j^*(2) \Psi_j(2) dr_1 dr_2 \quad (1.12)$$

Représente la répulsion d'un électron 1 décrit par la spin-orbitale Ψ_i avec un électron 2 décrit par la spin-orbitale Ψ_j .

$$\hat{K}_{ij} = \int \Psi_i^*(1) \Psi_j(1) \frac{1}{|\hat{r}_1 - \hat{r}_2|} \Psi_j^*(2) \Psi_i(2) dr_1 dr_2 \quad (1.13)$$

1.5 Corrélacion électronique

Dans l'approche de Hartree-Fock, l'énergie obtenue, même en considérant une "grande" base qui conduit à une convergence complète, ne reflète pas l'énergie exacte du système. En effet, dans les équations de Hartree-Fock, les électrons ont été considérés comme indépendants les uns des autres, par conséquent une partie de l'énergie due au caractère corrélé des électrons a été négligée. Cette énergie E_c est définie comme étant la différence entre l'énergie réelle du système et l'énergie à la limite de Hartree-Fock :

$$E_c = E_{exacte} - E_{HF} \quad (1.14)$$

1.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT) constitue une alternative sérieuse aux méthodes Hartree-Fock et post Hartree-Fock. Ce domaine de la chimie quantique a connu un essor spectaculaire et continue de se développer en raison de la bonne précision des résultats obtenus et du faible coût de calcul en terme de temps, spécialement pour des systèmes avec un grand nombre d'atomes. Au cours de l'année 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn [15] ont prouvé que les propriétés de l'état fondamental sont définies de façon univoque par la densité électronique $\rho(\vec{r})$. De ce fait, l'intérêt de la DFT réside dans la simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger en considérant comme quantité de

base, pour la description d'un système, la densité électronique. L'avantage de cette grandeur est qu'elle ne dépend que de trois variables (x, y, z) au lieu de $3N$ dans la méthode Hartree-Fock.

1.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

A priori, la densité électronique qui est une observable semble suffire pour déterminer complètement le système atomique ou moléculaire, cependant il est nécessaire de construire un formalisme quantique exact basé sur cette quantité. Ainsi Hohenberg et Kohn ont réussi à proposer un formalisme dont reposent les fondements de la DFT à travers ces deux célèbres théorèmes.

a. Théorème 1

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn (HK) stipule que deux potentiels externes donnant la même densité de l'état fondamental diffèrent seulement par une constante additive. Ce théorème se démontre aisément par l'absurde. On considère ici le cas où l'état fondamental n'est pas dégénéré. Soient deux potentiels locaux $\nu(r)$ et $\nu'(r)$ associés à la densité de l'état fondamental $\rho(r)$. Soient les hamiltoniens, énergies et fonctions d'ondes associées à chacun de ces potentiels définis comme suit :

$$\hat{H} |\Psi\rangle = (\hat{T} + \hat{W} + \hat{V}) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (1.15)$$

$$\hat{H}' |\Psi'\rangle = (\hat{T} + \hat{W} + \hat{V}') |\Psi'\rangle = E' |\Psi'\rangle \quad (1.16)$$

D'après le principe variationnel, on obtient alors :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle \quad (1.17)$$

L'inéquation ci-dessus peut être exprimée comme :

$$E < E' + \int (\nu'(r) - \nu(r)) \rho(r) dr \quad (1.18)$$

Similairement, on obtient :

$$E' < E + \int (\nu(r) - \nu'(r)) \rho(r) dr \quad (1.19)$$

En sommant les inéquations (1.16) et (1.18), l'inéquation incohérente suivante est obtenue :

$$E + E' < E' + E \quad (1.20)$$

Le potentiel est donc une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

b. Théorème 2

D'après le premier théorème de HK, une fonctionnelle universelle de la densité $F[\rho]$, indépendante du potentiel externe $\nu(r)$, peut être définie comme suit :

$$F(\rho) = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle \quad (1.21)$$

Où $\Psi[\rho]$ est la fonction d'onde de l'état fondamental d'un système physique dont la densité est égale à ρ . A l'aide de cette fonctionnelle universelle, l'énergie dépendant du potentiel peut alors être écrite, sous forme d'une fonctionnelle de la densité, comme suit :

$$E_\nu[\rho] = F[\rho] + \int \nu(r) \rho(r) dr \quad (1.22)$$

Le second théorème de HK dit que la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r)$ minimise la fonctionnelle énergie $E_\nu[\rho]$ et ce minimum est égal à l'énergie de l'état fondamental du système.

$$E = \min E[\rho] \quad (1.23)$$

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

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad \forall \rho \neq \rho_0 \quad (1.24)$$

Si la fonctionnelle est connue, il est alors possible, pour un potentiel local donné, de déterminer l'énergie exacte de l'état fondamental.

1.6.2 Equations de Kohn et Sham

Afin de palier le problème de l'expression de la fonctionnelle $E[\rho]$ du système de plusieurs particules en interaction, particulièrement de sa composante énergie cinétique, Kohn et Sham proposèrent d'obtenir la densité exacte de l'état fondamental $\rho_{0(r)}$ à partir d'un système fictif sans interaction évoluant dans un potentiel externe effectif, appelé potentiel de Kohn-Sham,

avec la condition que les deux hamiltoniens des deux systèmes donnent la même densité électronique.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (1.25)$$

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

$$\hat{H}_{KS}\phi_i^{KS}(\vec{r}) = (\hat{T} + \hat{V}_{KS}(\vec{r}))\phi_i^{KS}(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{KS}(\vec{r})\right)\phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS}\phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (1.26)$$

où \hat{V}_{KS} est le potentiel effectif de Kohn-Sham, une fonctionnelle de la densité électronique dont la forme sera définie plus loin.

L'expression de l'énergie cinétique du système non interagissant est :

$$\hat{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS}(\vec{r}) | \nabla^2 | \phi_i^{KS}(\vec{r}) \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3r |\nabla \phi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (1.27)$$

L'énergie totale du système interagissant s'écrit comme :

$$\begin{aligned} E_{KS}[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r = \\ &= T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{([T] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - E_{Hartree}[\rho])}{E_{xc}[\rho]} \end{aligned} \quad (1.28)$$

E_{xc} contient en outre l'échange et la corrélation, les corrections à l'énergie cinétique. Cette fonctionnelle regroupe tous les termes dont on ne connaît pas l'expression analytique exacte

1.6.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

Comme on vient de le montrer, 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.

1.6.4 Méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité

a. Approximation de la densité locale

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 :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (1.29)$$

ε_{xc} désigne l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ . Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation. La contribution provenant de l'échange, est calculée via la fonctionnelle d'échange formulée par Dirac. Quant aux fonctionnelles de corrélation, la plus utilisée est celle développée par Vosko, Wilk et Nusair, connue sous le nom de VWN [16]. Elle est basée sur une interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [17].

b. Approximation GGA (Generalized Gradient Approximation)

L'approche LDA se fonde sur le modèle du gaz d'électrons 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. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|, \dots) \quad (1.30)$$

Parmi les fonctionnelles d'échange les plus usitées, nous citerons la fonctionnelle de Becke (B88) [18]. Quand à la partie corrélation elle reprend la paramétrisation de la LDA en ajoutant, soit une nouvelle paramétrisation pour le gradient, soit un terme plus théorique satisfaisant à des propriétés mathématiques connues. Nous pouvons citer les fonctionnelles de Perdew (P86) [19], de Lee, Yang et Parr (LYP) [20] et de Perdew et Wang (PW91) [21].

Il y a aussi les fonctionnelles d'échange-corrélation, dites méta-GGA, qui prennent en compte en plus du gradient de la densité déjà inclus dans la GGA, la densité d'énergie cinétique.

c. Fonctionnelles hybrides

Les fonctions hybrides forment une autre famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation introduites par Becke en 1993. Elles ont la particularité de faire intervenir une fraction de l'énergie d'échange, calculée au niveau Hartree-Fock. Ces fonctionnelles sont évidemment plus coûteuses en temps de calculs que les fonctionnelles LDA et GGA, puisque elles impliquent un calcul Hartree-Fock à chaque cycle SCF.

Méthodologie

Étant donné que la DFT a fait ses preuves pour les calculs des propriétés électroniques et structurales des systèmes moléculaires aussi bien que l'étude de leur réactivités, nous avons utilisé cette théorie, pour l'étude de l'activation de liaison $C - Cl$ du chlorométhane par les monocations de lanthanide Ln^+ ($Ln = Pm, Sm, Eu$) moyennant le logiciel ADF. Les détails des calculs et la méthodologie suivie sont énoncés dans les différents points suivant.

2.1 Code de calcul ADF

Le programme ADF moléculaire (Amsterdam Density Functional), qui a été développé à l'Université de Vrije à Amsterdam par Baerends et collaborateurs [22], peut être appliqué aux molécules en phase gazeuse ou en solution et peut traiter tous les éléments du tableau périodique; il contient les méthodes relativistes les plus récentes (ZORA et Spin-Orbite) et des ensembles de bases d'orbitales parfaitement adaptés pour le traitement des systèmes moléculaires contenant des éléments lourds tel que les lanthanides. Ce logiciel s'appuie sur les équations de Kohn-Sham (voir partie DFT). Par défaut, les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celles de Slater et celle de Vosko, Wilk et Nusair alors que les corrections non locales de l'échange et de la corrélation sont apportées par les fonctionnelles GGA (Approximations à Gradient généralisé), comme les fonctionnelles de Becke B88 et de Perdew P86 que nous avons utilisées dans notre étude. Des corrections relativistes sont également proposées.

2.2 Les fonctions de base de Slater

Une fonction normalisée de type Slater est une fonction qui est utilisée dans les descriptions d'atomes et d'une manière plus large dans la description d'atomes dans des molécules. Davidson

et Feller donnent une description détaillée de la construction des bases STO, que le logiciel ADF renferme dans sa base. La forme analytique des fonctions de Slater est donnée par :

$$f(r) = Y_{l,m} r^n e^{-\zeta r} \quad (2.1)$$

Les $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques, et le facteur exponentiel ζ (zêta) détermine la décroissance à longue portée de la fonction.

La base utilisée dans ce travail est la base étendu TZP (triple zêta polarisé) implémenté dans le logiciel ADF.

2.3 Approximation du ≍ cœur gelé ≍

Une grande partie des propriétés physico-chimiques ne dépendent que du comportement des électrons de valence. Dans un atome, seuls les électrons périphériques ressentant moins l'attraction du noyau participent à la formation des liaisons chimiques, alors que les électrons de cœur, fortement liés au noyau, sont donc à peine affectés par l'environnement chimique de l'atome. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de cœur, en interaction avec les électrons de valence. Cette interaction peut être alors décrite par un potentiel effectif. La première approximation de ce potentiel est dite 'cœur gelé' ('frozen core' approximation), qui est à la base du formalisme des pseudopotentiels qui modélisent l'effet du cœur sur les électrons de valence. L'approximation du cœur gelé consiste à conserver tous les électrons, en maintenant constantes les orbitales des électrons de cœur, lors du calcul de la fonction d'onde du système.

Etant donnée que le nombre d'atome dans nos système est petit, nous n'avons pas considéré de cœur gelé, autrement dit nous avons effectué un calcul sur tous les électrons.

2.4 Energie Totale de liaison TBE

L'énergie totale de liaison représente la différence d'énergie entre la somme des énergies de chaque atome (constituant de la molécule) pris séparément et l'énergie de cette molécule est :

$$E(TBE) = E(AB) - E(A) - E(B) \quad (2.2)$$

L'énergie de liaison TBE peut s'écrire comme la somme d'une énergie stérique (terme ionique), d'une énergie d'interaction orbitalaire (terme covalent) et de l'énergie apportée par le solvant : $TBE = E_{STER} + E_{ORB} + E_{SOLV}$

L'énergie stérique se décompose elle-même en deux termes, le terme correspondant à l'énergie électrostatique E_{ELEC} et celui relatif à la répulsion, dite de Pauli E_{PAULI} .

$$E_{STER} = E_{ELEC} + E_{PAULI} \quad (2.3)$$

Cette énergie stérique représente le caractère ionique des interactions entre les orbitales moléculaires des différents fragments du système moléculaire.

2.5 Optimisation des géométries

La procédure d'optimisation de la géométrie dans l'ADF est basée sur une approche quasi-Newton, utilisant le hessien pour calculer les modifications de la géométrie de manière à atteindre un minimum local. 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. Afin de vérifier la nature des géométries optimisées (minimas et maximas) sur les surfaces d'énergie potentielle, nous avons procédé au calcul des fréquences de vibrations analytiques de chaque point stationnaire.

2.6 Effets relativistes

Dans les métaux lourds, les électrons proches du noyau sont soumis à des effets relativistes importants. Il est important de prendre en compte ces effets relativistes pour décrire correctement les propriétés physico-chimiques des éléments. L'origine de ces effets est l'augmentation de la vitesse des électrons de cœur (leur masse est différente de la masse au repos). Ces effets ne peuvent être compris qu'au moyen de la théorie de la relativité restreinte que Dirac a pris en considération dans une équation permettant une description quantique et relativiste des fermions. Pour les systèmes polyélectroniques, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, dans laquelle les électrons évoluent dans le champ fixe des noyaux, on utilise l'hamiltonien polyélectronique de Dirac-Coulomb-Breit. Il s'écrit :

$$H_{rel}^{el} = \sum_i^n h_D(i) + \sum_{i<j}^n g_{ij}^{CB} \quad (2.4)$$

où g_{ij}^{CB} est l'interaction électron-électron de Coulomb-Breit et $h_D(i)$ l'hamiltonien monoélectronique de Dirac :

$$h_D(i) = c\alpha_i p_i + \beta_i m_i c^2 + V(r_i) \quad (2.5)$$

$V(r_i)$ est le potentiel extérieur créé par l'ensemble des noyaux sur l'électron i à la position r_i . α s'écrit grâce aux trois matrices contractées en bloc 2×2 de spin de Pauli σ , et β grâce à la matrice unité de dimension 2.

L'une des approximations les plus utilisées est l'approximation régulière d'ordre zéro, dite 'ZORA' (Zeroth Order Regular Approximation) développée par Chang et al [23], puis par Heully et al [24], et enfin reprise par Van Lenthe et al [25], lors du développement du code de calculs ADF. Son hamiltonien s'exprime par :

$$H^{ZORA} = V + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2mc^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} = V + \vec{p} \frac{c^2}{2mc^2 - V} \vec{p} + \frac{c^2}{(2mc^2 - V)^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V \times \vec{p}) \quad (2.6)$$

Avec son introduction formelle dans ADF1999, la méthode ZORA que nous avons utilisée dans nos calculs, est l'approche recommandée pour des calculs relativistes avec le logiciel ADF.

2.7 Calcul des charges

Plusieurs modèles servant au calcul des distributions atomiques des charges sont implémentés dans le logiciel ADF, parmi ces méthodes on cite l'analyse de Mulliken et l'analyse d'Hirshfeld [26, 27]. La première analyse (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. Nous avons utilisé la deuxième méthode (Hirshfeld) qui présente une analyse quantitative comparé à celle de Mulliken.

2.8 Détails des calculs

Les calculs se déroulent en deux étapes, la première consiste en la détermination des énergies et des géométries optimisées des réactifs. La deuxième partie est consacrée à des calculs "linear transit" qui consiste à faire, pour chaque réaction, plusieurs optimisations géométriques suivant un pas régulier à fin de définir le chemin réactionnel ainsi que les points stationnaires pour chaque réaction. La méthodologie suivie est illustrée sur le Figure (2.1).

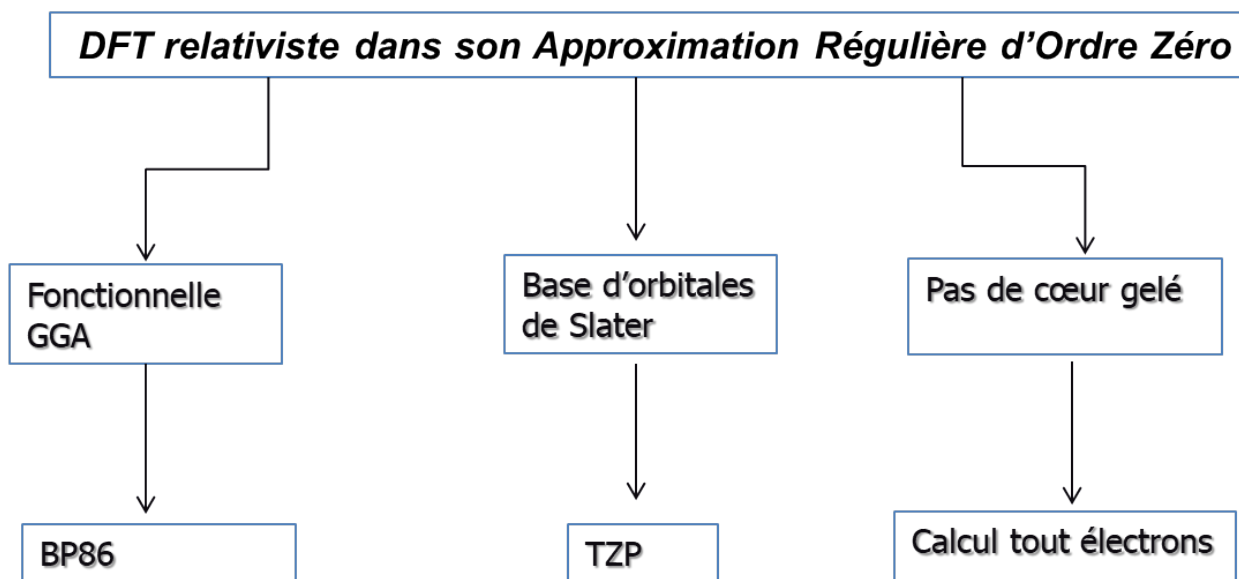


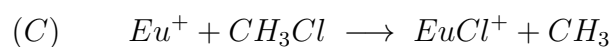
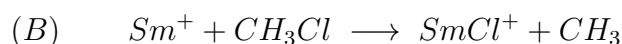
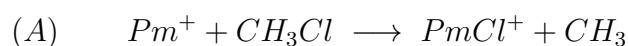
Figure 2.1: Méthodologie suivie pour les calculs

Réactivité des cations Pm^+ , Sm^+ et Eu^+ vis – à – vis de CH_3Cl

L'activation des liaisons $C-H$ et $C-F$ des hydrocarbures et des fluorocarbures respectivement est un domaine largement étudié expérimentalement et théoriquement. Concernant la liaison $C-Cl$ de la molécule chlorométhane, en utilisant le Spectromètre de masse à couplage plasma inductif en tandem avec un tube à flux d'ions sélectionnés, Zhao et al [13]. ont pu réalisé l'activation de cette liaison par la médiation des cations de lanthanides à l'état gazeux. Dans cette partie nous allons explorer théoriquement cette réaction en utilisant la méthodologie décrite précédemment.

3.1 Description des réactifs

Les cations des lanthanides auxquels nous nous sommes intéressés sont le prométhium, le samarium et l'euporium qui réagissent avec la molécule du chlorométhane CH_3Cl selon les équations :



3.1.1 La molécule chlorométhane

La structure géométrique de la molécule CH_3Cl a été optimisée selon la théorie DFT à l'état gazeux et les résultats obtenus sont reportés sur la figure (3.1).

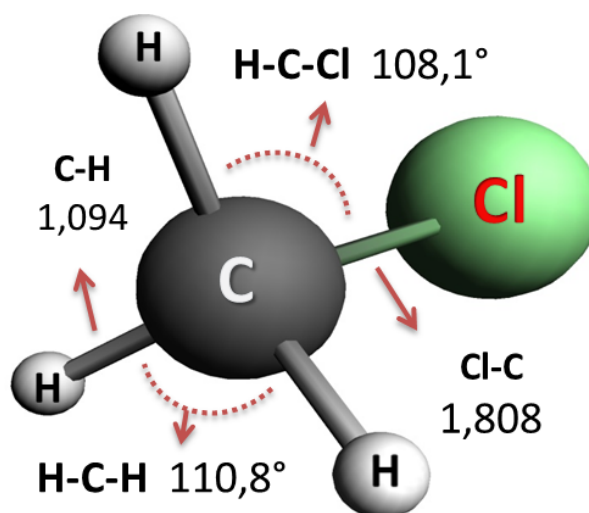


Figure 3.1: Structure géométrique optimisée de CH_3Cl

L'énergie correspondant à cette structure de l'état fondamental est égale à $-21.958 eV$ ($-506.37 kcal/mol$). Elle présente une forme géométrique tétraédrique. Les liaisons $C - H_1$, $C - H_2$ et $C - H_3$ sont pratiquement identiques et sont égales à 1.094 \AA . La liaison $C - Cl$ est plus longue et vaut 1.809 \AA . Les angles formés par les atomes $H - C - H$ sont aussi identiques, 110.8° , légèrement supérieures à ceux formés par les atomes $Cl - C - H$ (108.1°). Les modes de vibration de cette molécule ainsi que les fréquences correspondant ont été déterminés. Le spectre de vibration de cette molécule est représenté sur la figure 3.2. La fréquence 702 cm^{-1} dont l'intensité est la plus importante correspond à l'élongation de la liaison $C - Cl$.

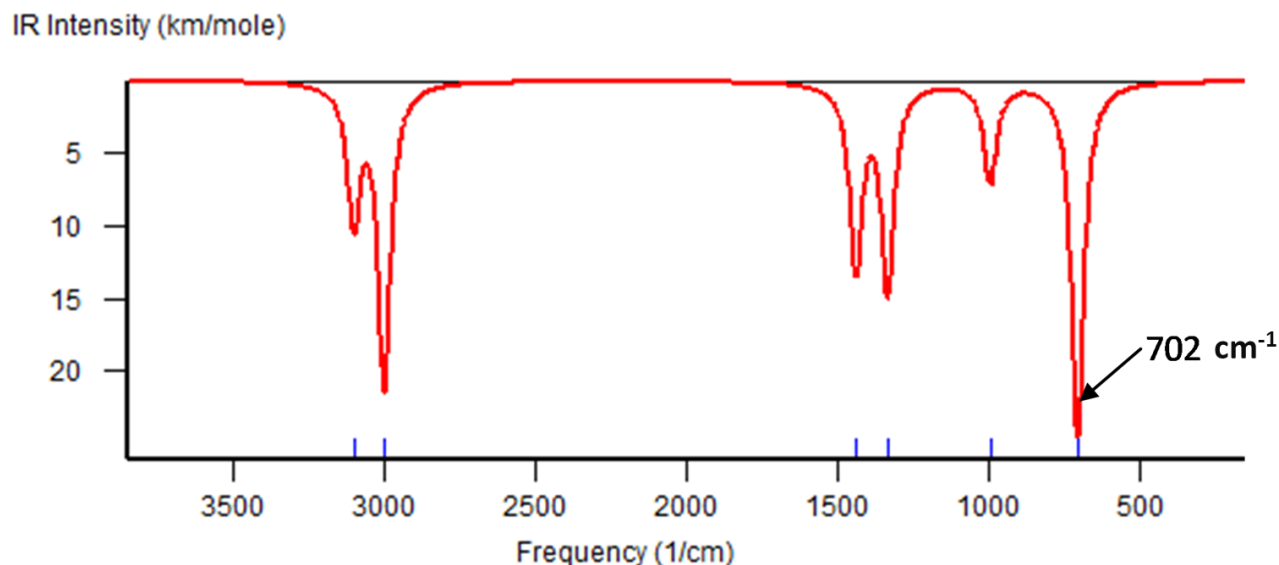


Figure 3.2: Spectre de vibration de CH_3Cl

3.1.2 Les cations de lanthanide

Les lanthanides sont les éléments chimiques du tableau périodique dont le numéro atomique commence de $Z = 57$ correspondant au lanthane (La) jusqu'au $Z = 71$ correspondant au lutécium. Cette famille forme avec les actinides le bloc f et est caractérisée par un remplissage électronique progressif des orbitales $4f$. Les effets relativistes dans cette famille sont non négligeables, pour palier à cet effet, nous avons utilisé l'approximation relativiste scalaire à l'ordre zéro "ZORA" pour déterminer les énergies des cations Pm^+ , Sm^+ et Eu^+ . Deux états de spin ont été considérés dans ces calculs, l'état haut spin dont les multiplicités de spin $2S + 1$ sont 7, 8 et 9 pour Pm^+ , Sm^+ et Eu^+ respectivement et l'état bas spin avec une multiplicité égale à 5, 6 et 7 respectivement. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 3.1.

$Ln^+(2s+1)$	Pm^+ (7)	Pm^+ (5)	Sm (8)	Sm^+ (6)	Eu^+ (9)	Eu^+ (7)
E (kCal/mol)	25.07	31.95	-11.62	-3.65	-61.44	-52.53

Table 3.1: Énergie électronique des ions Ln^+ ($Ln = Pm, Sm, Eu$) dépendamment de l'état de spin

D'après ce tableau nous remarquons que pour un état de spin donné, l'énergie électronique diminue le long de la série des lanthanides étudiés, de 25.07 kcal/mol (pour Pm^+) à -61.44 kcal/mol (pour le Eu^+) dans le cas haut spin et de 31.95 kcal/mol (pour le Pm^+) à -52.53

$kacl/mol$ (pour le Sm^+) dans le cas bas spin. Par ailleurs on remarque que l'état haut spin correspond à l'état fondamental des cations lanthanides. En effet, pour chaque cation, l'état haut spin présente l'énergie électronique la plus basse.

3.2 Géométrie des points stationnaires

Grâce aux calculs \approx Linear Transit \approx (LT) qui consiste à faire des optimisations géométriques le long du chemin réactionnel en respectant un pas régulier, nous avons pu localiser les structures correspondant aux minimas et aux maximas de la surface d'énergie potentielle. Ces géométries ont été optimisées et suivi d'un calcul de fréquence afin de caractériser la nature de ces géométries.

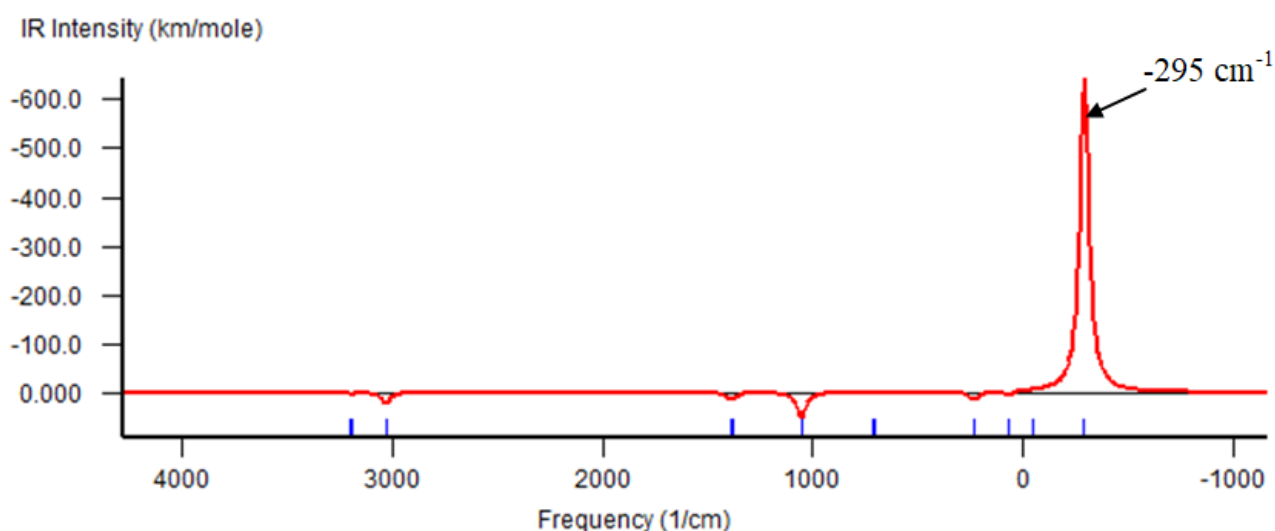


Figure 3.3: Spectre de vibration de la structure de l'état de transition de la réaction $Pm^+ + CH_3Cl$.

Toutes les structures correspondant aux états de transition (TS) optimisées ont été identifiées comme étant des états de transition au moyen de calculs de fréquences de vibrations caractérisés par la présence d'une seule fréquence imaginaire. Par exemple, le mode de vibration obtenu à -295 cm^{-1} (figure (3.3)) dans le cas de la réaction $Pm^+ + CH_3Cl$ correspond à l'étirement de la liaison $C - Cl$ indiquant la rupture de cette dernière. Pour chaque réaction, nous avons détecté trois structures correspondant aux points stationnaires entre les réactifs et les produits, premier intermédiaire IM1, état de transition TS et deuxième état intermédiaire IM2. Ces géométries optimisées sont représentées sur la figure (3.4).

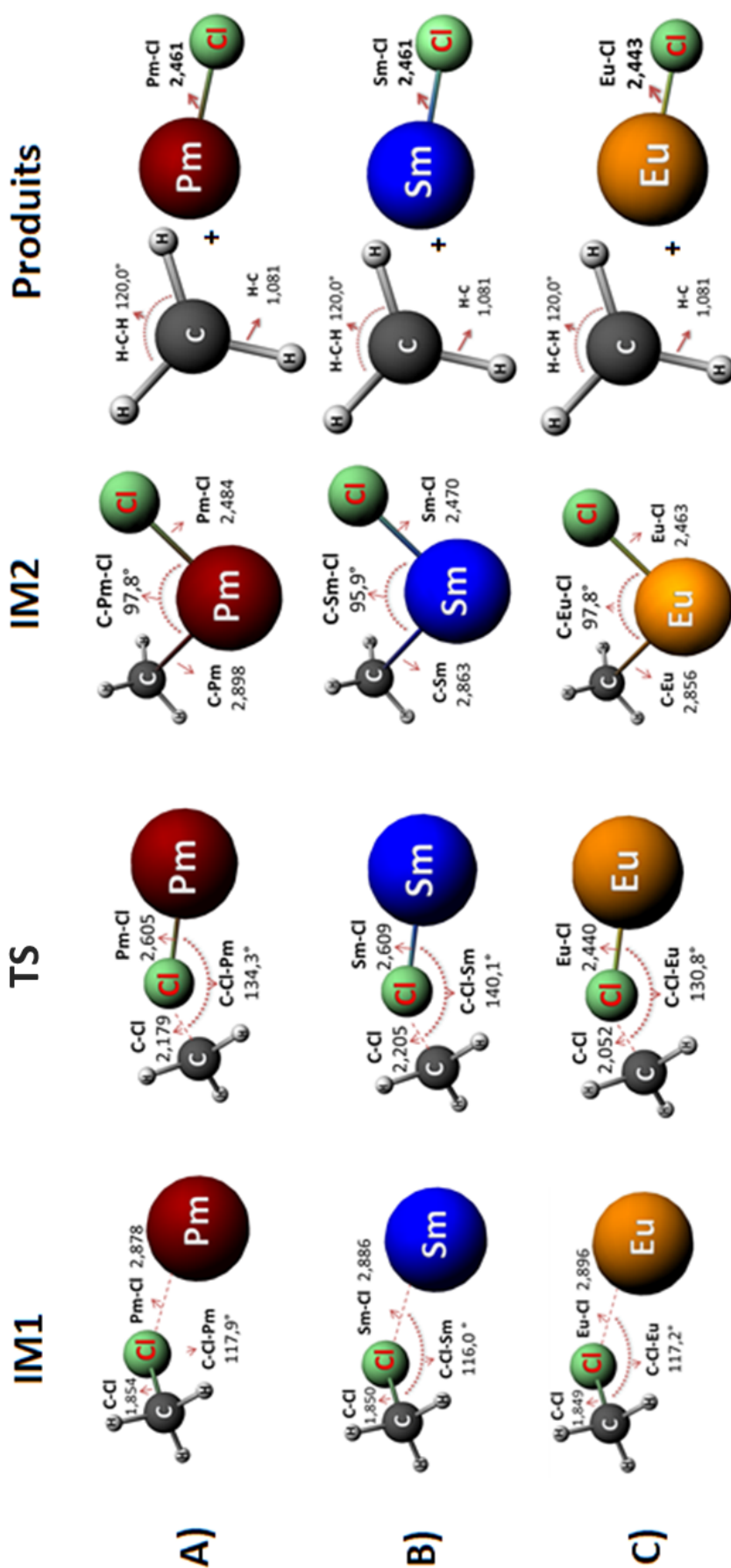


Figure 3.4: Géométries optimisées des points stationnaires des réactions : (A) $Pm^+ + CH_3Cl$. (B) $Sm^+ + CH_3Cl$. (C) $Eu^+ + CH_3Cl$

Si par exemple on s'intéresse à la réaction (A) ($Pm^+ + CH_3Cl$), alors que la longueur de la liaison $C - Cl$ dans le réactif est 1.809 \AA , elle s'allonge jusqu'à 1.854 \AA dans IM1 pendant ce temps la distance $Cl - Ln$ diminue. Cette tendance se poursuit jusqu'au TS, où la liaison $C - Cl$ devient égale à 2.179 \AA et celle de $Cl - Ln$ 2.605 \AA indiquant ainsi la rupture de la liaison $C - Cl$ et la formation de celle de $Cl - Ln$. L'angle formé par les atomes $C - Cl - Pm$ est égale ($117,9^\circ$) dans IM1 et augmente pour atteindre la valeur de $134,3^\circ$ dans le TS. Dans le IM2 l'entité CH_3 se lie au Pm pour formé une structure d'insertion dont les atomes $C - Pm - Cl$ forme un angle presque droit (97.8°), la distance $Cl - Pm$, 2.484 \AA devient inférieure à celle dans le TS, vers la fin de la réaction on obtient les produits $PmCl^+$, où la liaison $Pm - Cl$ vaut 2.461 \AA , et CH_3 . Les même tendance sont observées dans les autres réactions (B) et (C).

3.3 Profils énergétiques des réactions

Les énergies relatives des réactifs, IM1, TS, IM2 et produits ont été calculées pour chaque réaction et reporté dans des diagrammes énergétiques en respectant l'ordre de succession des étapes de la réaction. Comme il s'agit d'énergies relatives aux réactifs respectifs de chaque réaction, l'énergie des réactifs sont donc fixées à zéro pour chaque réaction.

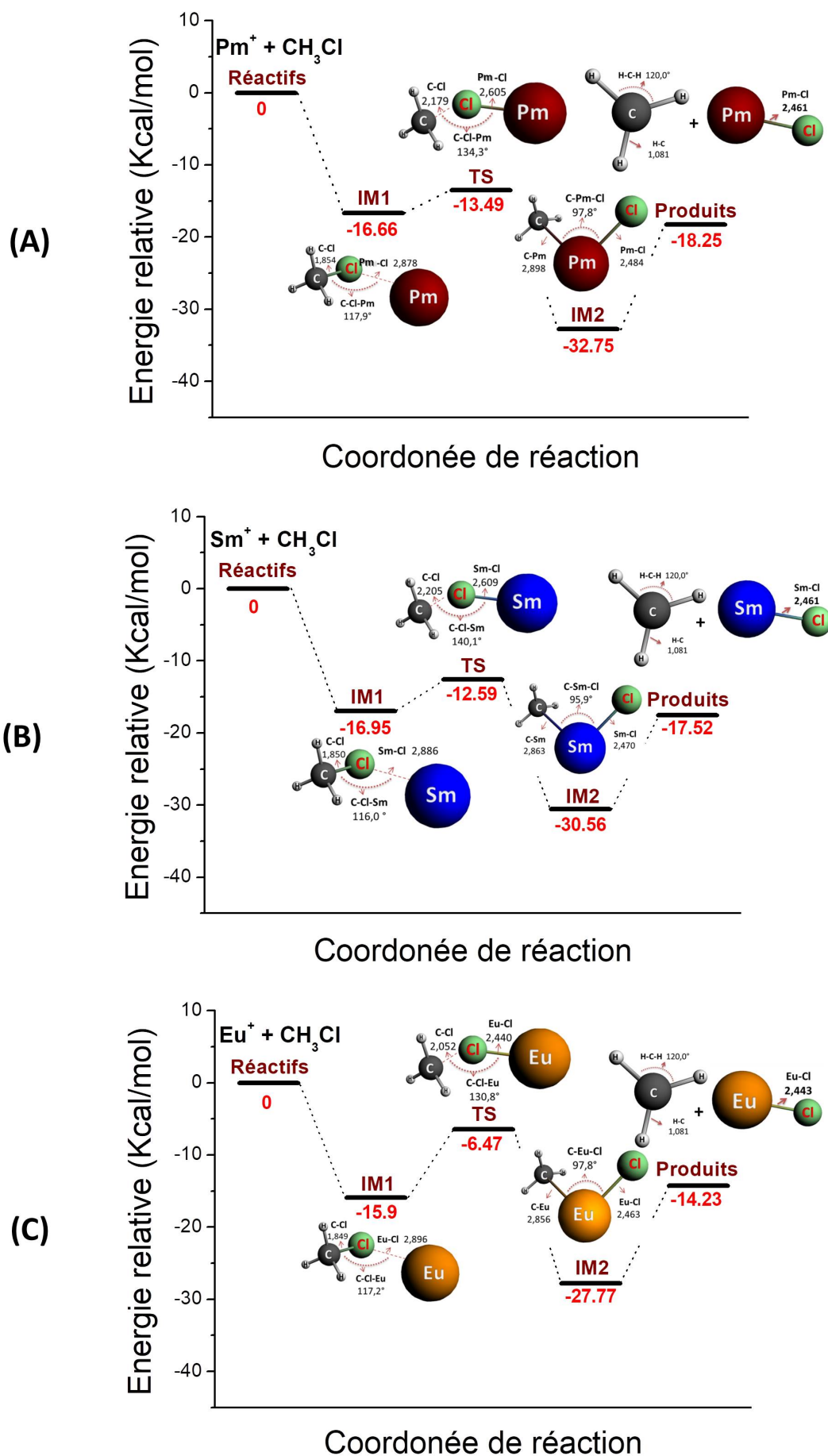


Figure 3.5: Profils énergétiques des réactions : (A) $Pm^+ + CH_3Cl$. (B) $Sm^+ + CH_3Cl$. (C) $Eu^+ + CH_3Cl$.

Avant de passer par l'état de transition (TS), les réactifs se stabilisent dans un état intermédiaire IM1 avec des énergies relatives égales à -16.66, -16.95 et -15.90 $kcal/mol$ pour les réactions $Pm^+ + CH_3Cl$ (A), $Sm^+ + CH_3Cl$ (B) et $Eu^+ + CH_3Cl$ (C) respectivement. Ce passage (*réactifs* \rightarrow *IM1*) s'accompagne par l'allongement de la distance $C - Cl$ et la diminution de celle $Cl - Ln^+$. L'état intermédiaire 2 qui succède au TS possède l'énergie la plus basse pour chaque réaction, indiquant ainsi que la structure d'insertion est la plus stable sur le chemin réactionnel. Les produits finaux $LnCl^+ + CH_3$ ($Ln = Pm, Sm, Eu$) présentent des énergies relatives supérieures à celles des IM2(s) mais sont toujours inférieures à celles des réactifs. Les valeurs de ces énergies sont reportées dans le tableau 3.2 dans lequel sont aussi reportées les énergies d'activations (dernière colonne) de chaque réaction, calculées suivant la relation :

$$\Delta E = E(TS) - E(IM1)$$

	Energie relative TBE ($kcal/mol$)					Energie d'activation ΔE ($kcal/mol$)
	réactifs	IM1	TS	IM2	Produits	
$Pm^+ + CH_3$	0	-16,66	-13,49	-32,75	-18,25	3,17
$Sm^+ + CH_3$	0	-16,95	-12,59	-30,56	-17,52	4,36
$Eu^+ + CH_3$	0	-15,90	-6,47	-27,77	-14,23	9.43

Table 3.2: Energie électronique relatives (aux réactifs respectifs) des points stationnaires et énergies d'activation pour chaque réaction.

Nous remarquons d'après ce tableau que l'énergie d'activation des réactions augmente dans la série d'ions lanthanides étudiés, la plus petite valeur 3.17 $kcal/mol$ correspond à la réaction (A), révélant la forte capacité de l'ion Pm^+ à activer la liaison $C - Cl$ du chlorométhane, contrairement à l'ion Eu^+ qui se trouve le moins réactif avec une énergie d'activation de 9.43 $kcal/mol$. L'énergie de réaction ΔE^0 est donnée par :

$$\Delta E^0 = E(\text{produits}) - E(\text{réactifs})$$

révèle qu'elles sont toutes négatives, autrement dit l'énergie des produits est inférieure à celle des réactifs indiquant ainsi que les réactions se font avec dégagement d'énergie. La plus grande énergie de réaction (en valeur absolue), 18.25 $kcal/mol$, elle est observée dans le cas de la réaction $Pm^+ + CH_3$. La plus petite énergie de réaction (en valeur absolue) 14.23 $kcal/mol$, elle correspond à la réaction $Eu^+ + CH_3$.

3.4 Mécanisme des réactions

D'après les études expérimentales et théoriques sur la réactivité des ions lanthanides vis-à-vis de la molécule CH_3F , l'activation de la liaison $C - F$ se fait selon deux mécanismes essentiels ; mécanisme harpon et mécanisme insertion-élimination décrits par la Figure (3.6) et (3.7) respectivement :

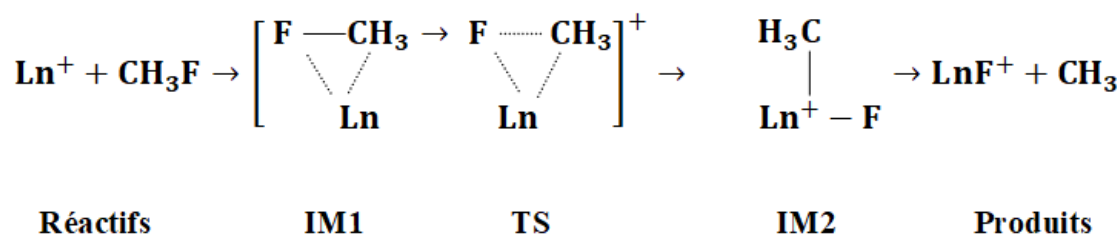


Figure 3.6: Mécanisme insertion-élimination

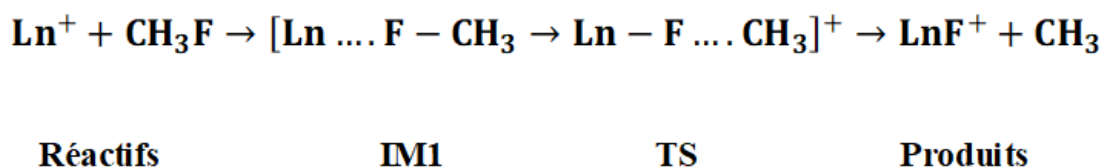


Figure 3.7: Mécanisme harpon

Le mécanisme harpon qui consiste en l'abstraction de l'atome du fluor par l'ion lanthanide passe par deux étapes, intermédiaire 1 dont les atomes $C - F - Ln$ présente une géométrie linéaire et un état de transition de même géométrie que IM1, sauf que la distance $C - F$ est plus grande et la distance $F - Ln$ est plus petite, et qui mène directement aux produits $LnCl^+$ et CH_3 . Par contre le mécanisme insertion-élimination présente trois étapes, intermédiaire 1 dont les atomes $C - F - Ln$ forme un angle inférieure à 180° , suivi par un état de transition TS qui débouche sur un état intermédiaire IM2 où l'entité CH_3 se trouve lié au lanthanide, avec un angle formé par les atomes $C - Ln - F$ voisin de 90° . Vers la fin de la réaction, l'entité CH_3 est écartée du produit LnF^+ .

Au vu des caractéristiques de chaque réaction et en comparant avec les étapes apparaissant dans nos réactions, nous déduisons que l'activation de la liaison $C - Cl$ par les ions Pm^+ , Sm^+ et Eu^+ se fait selon le mécanisme insertion-élimination (Figure (3.8)). En effet, dans toutes les réactions étudiées, le TS relie deux états IM1 et IM2. Ce dernier IM2 correspond à une structure d'insertion où l'entité CH_3 est relié à Ln et où l'angle formé par $C - Ln - Cl$ varie de $95,9^\circ$ à $97,8^\circ$.

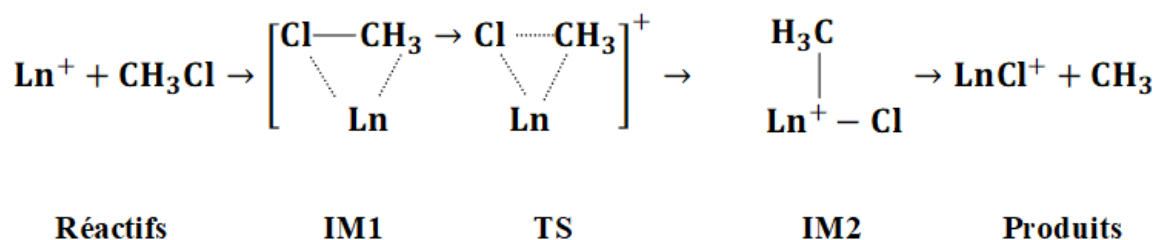


Figure 3.8: Mécanisme d'activation de la liaison $C - Cl$ par les ions Ln^+ ($\text{Ln} = \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$)

3.5 Evolution de la charge au cours de la réaction

La distribution des charges sur les différents atomes au cours de l'évolution de la réaction d'activation de la liaison $C - Cl$, et particulièrement au passage aux différentes étapes de la réaction $IM1 \rightarrow TS \rightarrow IM2$ a été effectuée selon l'analyse d'Hirshfeld qui s'avère être une méthode plus précise comparé à celle de Mulliken. Sur la figure (3.9) sont représenté , pour chaque réaction (A), (B) et (C) les charges nette du métal Ln , de l'atome Cl et du groupement CH_3

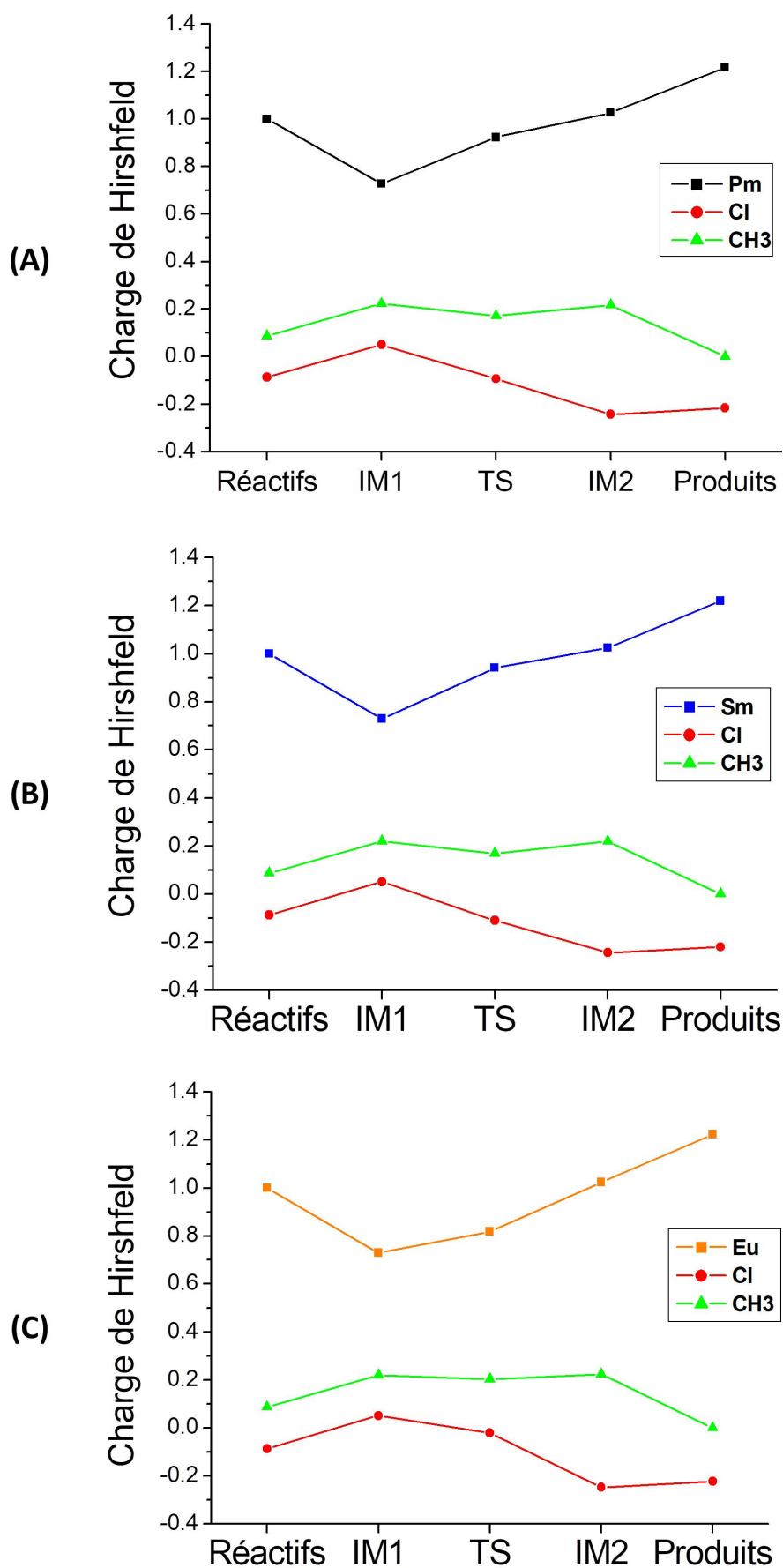


Figure 3.9: Evolution de la charge d'Hirshfeld des entités Ln , Cl et CH_3 au cours de la réaction (A), (B) et (C).

Globalement, on remarque que les charges des différentes entités évoluent d'une manière non uniforme. Dans toutes les réactions, en partant des *réactifs* \rightarrow *IM1*, la charge du lanthanide diminue. Ainsi, pour la réaction (A), la charge du *Pm* dans IM1 atteint une valeur de 0.727, dans la réaction (B), la charge du *Sm* est 0.729 et pour la réaction (C), la charge de *Eu* est égale à 0.729, ces valeurs sont très voisines. à partir du *TS* \rightarrow *produits*, ces charges augmentent pour atteindre une valeur supérieures à 1 dans les produits, elles sont égale à 1.216, 1.220 et 1,223 pour *Pm* (A), *Sm* (B) et *Eu* (C) respectivement. La tendance inverse est observée concernant l'évolution de la charge nette de l'atome du chlore (*Cl*). En partant des *réactifs* \rightarrow *IM1*, la charge du *Cl* augmente pour atteindre une valeur positive, alors que dans le réactif sa charge est négative, sa valeur dans le IM1 pour toutes les réaction est voisine de 0.051. A partir de ce point la charge du chlore diminue pour atteindre des valeurs voisine de -0.220 pour les trois réactions. On conclue qu'un transfert de charge électronique s'est opéré du cation lanthanide vers l'atome du chlore.

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons essayé de reproduire théoriquement la réaction en phase gazeuse d'activation de la liaison $C - Cl$ par les cations lanthanides Pm^+ , Sm^+ et Eu^+ dans leur état haut spin, que l'expérience a mis en évidence. La méthodologie suivie est basée sur la DFT relativiste dans le cadre de l'approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA); cette technique s'est avérée fiable et efficace pour traiter des systèmes faisant intervenir les éléments du bloc f du tableau périodique. Les corrections de gradient de Becke pour le terme d'échange et de Perdew pour la corrélation électronique ont été considérées (fonctionnelle BP86); les bases d'orbitales triple zêta de Slater avec une fonctions de polarisation (TZP) ont été utilisées dans nos calculs.

Les résultats obtenus montrent que ces cations, dont l'état haut spin correspond à l'état fondamental, ont une forte capacité à activer la liaison $C - Cl$ en raison de la faible énergie d'activation des différentes réactions. La plus faible énergie d'activation est retrouvée pour la réaction faisant intervenir Pm^+ alors que la plus importante énergie d'activation est retrouvée pour la réaction faisant intervenir le Eu^+ . Par conséquent, le cation Pm^+ est le plus réactif des cations dans la série étudiée suivi du cation Sm^+ et enfin Eu^+ le moins réactif. Par ailleurs, on note que les produits sont plus stables que les réactifs, l'énergie des produits est donc inférieure à celle des réactifs, ce qui montre que ces réactions libèrent de l'énergie. L'analyse des différentes étapes de chaque réaction révèle que les trois réactions se déroulent selon le même mécanisme : mécanisme insertion-élimination dont le processus passe par trois étapes, IM1, TS et IM2 en allant des réactifs jusqu'aux produits. L'analyse des charge selon la méthode d'Hirshfeld montre que, pour chaque réaction, la charge nette du lanthanide dans le produit est supérieure à sa charge initiale (réactif) indiquant que ces réactions sont caractérisées par un transfert de charge électronique du lanthanide Ln à l'atome du chlore Cl .

Bibliographie

- [1] K. J. de Almeida and A. Cesar, “*C-H bond activation by neutral lanthanide and thorium atoms in the gas phase : A theoretical prediction*”, *Organometallics*, vol. 25, pp. 3407–3416, 2006.
- [2] F. Talbi-Ingrachen, F. Talbi, F. Kias, A. Elkechai, A. Boucekkine, and C. Daul, “*DFT investigation of methane metathesis with $l2anch3$ complexes catalysts*”, *Comp. Theor. Chem.*, vol. 1138, pp. 123–134, 2018.
- [3] P. L. Arnold, M. W. Mc Mullon, J. Rieb, and K. F. E, “*C-H bond activation by f-block complexes*”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, pp. 82–100, 2015.
- [4] A. H. Janowicz and R. G. Bergman, “*Activation of carbon-hydrogen bonds in saturated hydrocarbons on photolysis of $(\eta^5-C_5Me_5)(PMe_3)IrH_2$* ”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, pp. 3929–3939, 1983.
- [5] F. Kias, F. Talbi, A. Elkechai, and A. Boucekkine, “*C-F bond breaking by bare actinide monocations in gas phase*”, *Comp. Theor. Chem.*, vol. 118, pp. 133–143, 2017.
- [6] J. K. Gibson, “*Gas-phase chemistry of actinide ions : probing the distinctive character of the 5f elements*”, *Int. J. Mass Spectroml*, vol. 214, pp. 1–21, 2002.
- [7] A. Matsuda and H. Mori, “*Theoretical study of lanthanide mono cation-mediated c-f bond activation*”, *Chemical Physics*, vol. 380, no. 1-3, pp. 48–53, 2011.
- [8] Y. c. Wang, Z. Y. Liu, Z. Geng, and K. Y. Yang, “*Theoretical investigation of the reactivity in the C-F bond activation of CH_3F by La^+ in the gas phase*”, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, vol. 765, pp. 27–34, 2006.
- [9] P. L. Watson, “*Facile C-H activation by lutetium-methyl and lutetium-hydride complexes*”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 276–277, 1983.

- [10] Y.-C. Wang, Z.-Y. Liu, Z.-Y. Geng, X.-Y. Yang, L.-G. Gao, and X.-X. Chen, “*Theoretical investigation of the reactivity in the c-f bond activation of ch_3f by la^+ in the gas phase*”, Journal of Molecular Structure : THEOCHEM, vol. 765, no. 1-3, pp. 27–34, 2006.
- [11] H. H. Cornehl, G. Hornung, and H. Schwarz, “*Gas-phase reactivity of lanthanide cations with fluorocarbons : C-F versus C-H and C-C bond activation*”, J. Am. Chem. Soc., vol. 118, pp. 9960–9965, 1996.
- [12] G. K. Koyanagi, X. Zhao, V. Blagojevic, M. J. Y. Jarvis, and D. K. Bohme, “*Gas-phase reactions of atomic lanthanide cations with methyl fluoride : periodicities reactivity*”, Int. J. Mass. Spectrom., vol. 241, pp. 189–196, 2005.
- [13] 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., vol. 83, pp. 1839–1846, 2005.
- [14] E. Schrodinger Ann. Physik, vol. 79, p. 361, 1926.
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn Phys. Rev., vol. 136, p. 864, 1964.
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair Can. J. Phys., vol. 58, pp. 1200–1211, 1980.
- [17] D. M. Ceperley and B. Alder, “*Ground state of the electron gas by a stochastic method*”, Physical Review Letters, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.
- [18] A. D. Becke Phys. Rev. A, vol. 38, pp. 3098–3100, 1988.
- [19] J. P. Perdew Phys. Rev. B, vol. 33, pp. 8822–8824, 1986.
- [20] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr Phys. Rev. B, vol. 37, pp. 785–789, 1988.
- [21] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. A. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais Phys. Rev. B, vol. 46, pp. 6671–6687, 1992.
- [22] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. A. G. van Gisbergen, G. C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, and T. Ziegler, “*Chemistry with adf* ”, J. Comput. Chem., vol. 22, p. 931, 2001.
- [23] C. C. M. Péliissier, and P. Durand J. Phys. Scr., vol. 34, pp. 394–404, 1986.
- [24] J. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth, S. Lundqvist, and A. M. Martensson-Pendrill J. Phys. B, vol. 19, pp. 2799–2808, 1986.
- [25] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders J. Chem. Phys., vol. 99, p. 4597, 1993.
- [26] R. Mulliken J. Chem. Phys., vol. 23, p. 1883, 1955.
- [27] F. Hirshfeld Theor. Chim. Acta, vol. 44, p. 1883, 1977.