

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

RAPPORT DE STAGE

Master de physique

Présenté par

KETTIH Tamazouzt

Sur le sujet intitulé :

***« Etude en DFT relativiste de l'activation des liaisons C-F
(et C-H) dans l'hydrocarbure CH₃F par les cations
actinides »***

Responsable de stage : Mr Aziz EL KECHAI

2012/2013

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou.

Je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude à mon promoteur, Mr A. Elkechai, qui m'a apporté, tout au long de ce travail, le précieux soutien de son expérience et de sa patience et pour ses connaissances scientifiques qui m'ont aidée et à ses compétences et ses conseils m'ont été d'un grand secours. Ses conseils amicaux m'ont permis, quelle que soient les difficultés rencontrées, de toujours avancer dans le sujet sans perdre pied.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des enseignants du m'ont beaucoup appris, qu'ils trouvent ici ma vif reconnaissance, que monsieur le président et les membres de jury trouvent ici l'expression de mon respect pour avoir fait l'honneur d'examiner ce modeste travail.

Je remercie vivement tous ceux et celles qui ont participé discrètement à l'accomplissement de ce mémoire.

DEDICACES

Je dédie ce travail

À mes chers parents

À mes chers frères et chères sœurs

À toute la famille

À tous mes amis et camarades

Sommaire

I.Introduction:	1
IIEtat de la question:	3
III.Méthode quantique utilisée :	6
• Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	6
• Logiciels utilisés:.....	8
IV.Systèmes étudiés : résultats et discussion	9
IV.1. Rappels.....	13
IV.2. Etude de la réaction $\text{Ca}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	Erreur ! Signet non défini.
IV.3. Etude de la réaction $\text{An}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Th}$).....	Erreur ! Signet non défini.
IV.4. Analyses réalisées :	Erreur ! Signet non défini.
IV.4.1. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF):.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.4.2 Analyse des populations de Mulliken:	Erreur ! Signet non défini.
IV.4.3. Analyse des charges de Hirschfeld:	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion	Erreur ! Signet non défini.
Références Bibliographiques	Erreur ! Signet non défini.
Annexes	28
A1:	Erreur ! Signet non défini.
A2:	29
A3 :	Erreur ! Signet non défini.

Glossaire

ADF : Amsterdam Density Functional ; Logiciel de DFT utilisant des orbitales de Slater.

DFT : Density Functional Theory : Théorie de la fonctionnelle de la densité

DZP: Double zêta + une fonction de polarisation.

TZP : Triple zêta + une fonction de polarisation.

IM1, IM2: Les états intermediaries.

IRC: Intrinsic Reaction Coordinate: Coordonnées Intrinsèques de la Réaction

LT: Linear Transit : Transition Linéaire

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital: Les plus basses orbitales moléculaire inoccupées.

SOMO : Singled Occupied Molecular Orbital: Les plus hautes orbitales moléculaires occupées par un seul électron.

LDA: Locale Density Approximation: Approximation de la densité locale

GGA : Generalized gradient approximation: L'approximation des gradients généralisés

PES : Potential Energy Surface: la surface d'énergie potentielle (EPS).

SCF : Self Consistent Field (fr : champ autocohérent ou self consistant), méthode itérative de résolution des équations HF et DFT.

STO : Slater Type Orbital.

ZPE : Zero Point Energy : Energie de vibration du point zéro.

TBE : Total Bonding Energy.

ZORA: Approximation Régulière d'Ordre Zéro

MOLEKEL : Logiciel de visualisation des molécules.

I. INTRODUCTION :

Ce projet s'inscrit dans le cadre des travaux de recherche menés au laboratoire LPCQ sur l'étude quantique de la réactivité des systèmes chimiques et en particulier des systèmes organométalliques d'actinides.

Dans le cadre de l'étude de l'activation des liaisons fortes telles que C-F et C-H par des métaux, on a jugé utile d'étudier la réaction : $\text{CH}_3\text{F} + \text{M}^+ \rightarrow \text{M} - \text{F}^+ + \text{CH}_3$

Plusieurs réactions de ce type ont été étudiées expérimentalement en phase gazeuse [1-7]. 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. Ces énergies connues, on peut évaluer, en plus de l'enthalpie de la réaction, l'énergie d'activation éventuelle et estimer la vitesse de la réaction. De telles études théoriques ont été déjà menées pour la réaction qui nous intéresse en considérant différents métaux soit à l'état atomique : Sc, soit à l'état de cations : Ca^+ ; Ce^+ ; Pr^+ ; Sm^+ ; HO^+ ; Yb^+ ; La^+ ; Lu^+ et Eu^+ .

A notre connaissance, aucune étude de ce type n'a encore été faite sur les cations actinides comme U, Th, alors que très peu de travaux ont concerné les lanthanides [2].

L'objectif de notre étude est d'abord de vérifier si les techniques de calculs basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, voir partie méthode quantique utilisée) permettent d'étudier ce type de systèmes. Pour cela, on reprend d'abord l'étude de la réaction impliquant Ca^+ [1], en utilisant les fonctionnelles de la DFT [8] qui ont fait leur preuve au sein du groupe, celles de Becke pour l'échange et Perdew [9] pour la corrélation.

Il est bien connu que la recherche théorique de systèmes impliquant des actinides est très difficile à traiter de la théorie *ab-initio* de Hartree-Fock puisqu'un nombre relativement grand d'électrons est présent dans ces systèmes. Comme alternative, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a récemment attiré une attention considérable et a été largement appliquée aux calculs de structure électronique pour des systèmes contenant des métaux de transition. On s'attend à ce que l'effet de corrélation électronique dans ces systèmes joue un rôle important dans la détermination des énergies du système aussi bien que les configurations électroniques. La méthode DFT a été montrée pour être particulièrement utile et efficace pour des systèmes avec un nombre relativement grand d'électrons qu'il est difficile de traiter dans la théorie *ab-initio* de Hartree-Fock.

Par la suite, nous comptons étendre cette méthode à l'exploration de l'activation des liaisons fortes C-H et C-F des hydrocarbures et de leurs dérivés fluorés par

des cations métalliques actinides (pouvoir l'appliquer à la réaction $\text{CH}_3\text{F} + \text{An}^+$ avec $\text{An}=\text{U}, \text{Th}$). En effet, la chimie organoactinide, comparativement à celle des éléments d, pose encore de nombreuses questions ; la nature précise des liaisons actinide-ligand, le rôle que peuvent jouer les orbitales 5f et 6d dans la covalence et la réactivité de ces éléments actinides et l'influence des effets relativistes restent des aspects importants qu'il s'agit de comprendre et de quantifier.

L'étude théorique de ces composés s'avère indispensable du fait des contraintes de toxicité, de radioactivité et de rareté observées fréquemment dans les systèmes moléculaires à base d'actinides.

Pour cette étude relative à l'activation de la liaison C-F de l'hydrocarbure fluoré CH_3F par des cations métalliques ($\text{Ca}^+, \text{U}^+, \text{Th}^+$), nous mettons donc en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans sa formulation relativiste (ZORA) [10] pour prendre en charge les effets relativistes qui sont très importants dans les composés comportant des éléments lourds tels que l'uranium et le thorium. Il s'agira de déterminer le mécanisme réactionnel accompagnant la réactivité de ces éléments ainsi que les géométries des différents corps intervenant au cours de ces réactions (réactifs, produits, états intermédiaires et états de transition). Pour décrire la nature des différentes interactions entre orbitales du métal et celles des ligands qui l'entourent ainsi que les différents transferts de charges observés au sein du complexe, différentes analyses ont été menées : analyse orbitale, analyse des populations de Mulliken [11] et analyse des charges de Hirshfeld [12]. Les calculs sont effectués à l'aide du programme ADF2009 [13] (Amsterdam Density Functional).

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 organométalliques d'actinides.

II. Etat de la question:

L'un des principaux défis de la catalyse chimique est de pouvoir activer les liaisons fortes telles que C-H et C-F des hydrocarbures et de leurs dérivés fluorés. Il faut savoir que ces liaisons, de par leur grande énergie de liaison (110 à 130 Kcal/mol pour C-H par exemple), sont difficiles à rompre. A titre comparatif, la liaison C-C possède une énergie de liaison de 80Kcal/mol.

Au cours de ces dernières années, différentes recherches, aussi bien expérimentales que théoriques, ont été menées pour étudier la réactivité des cations métalliques vis-à-vis des hydrocarbures [1-7]. Ainsi, une étude expérimentale a été réalisée par le groupe de Harvey [1] sur la réaction $\text{CH}_3\text{-F} + \text{Ca} \cdot^+ \rightarrow \text{Ca-F}^+ + \text{CH}_3\cdot$.

En phase gazeuse, le monocation Ca^+ peut réagir avec les hydrocarbures fluorés, à travers l'activation de la liaison C-F pour donner la molécule Ca-F^+ et le radical organique $\text{CH}_3\cdot$. Les calculs quantiques ab-initio ont contribué à élucider le mécanisme de la réaction avec le fluorométhane. Ce mécanisme est qualifié de mécanisme **harpon (harpoon attack** en anglais) 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 la liaison dans le processus de défluoration réductrice (extraction du fluor à partir de l'hydrocarbure). La réaction implique un état de transition (TS) dans lequel l'électron est transféré du calcium vers le carbone. Ce transfert permet la dissociation homolytique de la liaison C-F. Les maxima, A et B correspondent respectivement à un complexe réactif et un complexe produit (voir diagramme de la réaction $\text{Ca}^+ + \text{CH}_3\text{F}$, dans l'article de Harvey [1]. On voit bien sur la figure 1 l'évolution des liaisons Ca-F et C-F lors du déroulement de la réaction. Une barrière énergétique sépare l'état A des produits. L'état de transition est caractérisé par une seule fréquence imaginaire.

Voici le diagramme 1 qui nous servira de référence :

Dans Les calculs faits au moyen de la DFT (fonctionnelles LDA, BLYP et B3LYP) sous-estiment les barrières d'énergie de la réaction (elles stabilisent trop l'état de transition) tandis que les calculs en **ACPF** et **CCSD(T)** méthodes plus précises mais trop coûteuses en temps de calcul - avec de grandes bases d'orbitales atomiques - sont en accord avec l'expérience. La méthode **CCSD(T)**, méthode Coupled-Cluster avec simple, double et triple excitations, est une des méthodes post-HF les plus précises. Ses résultats servent de référence.

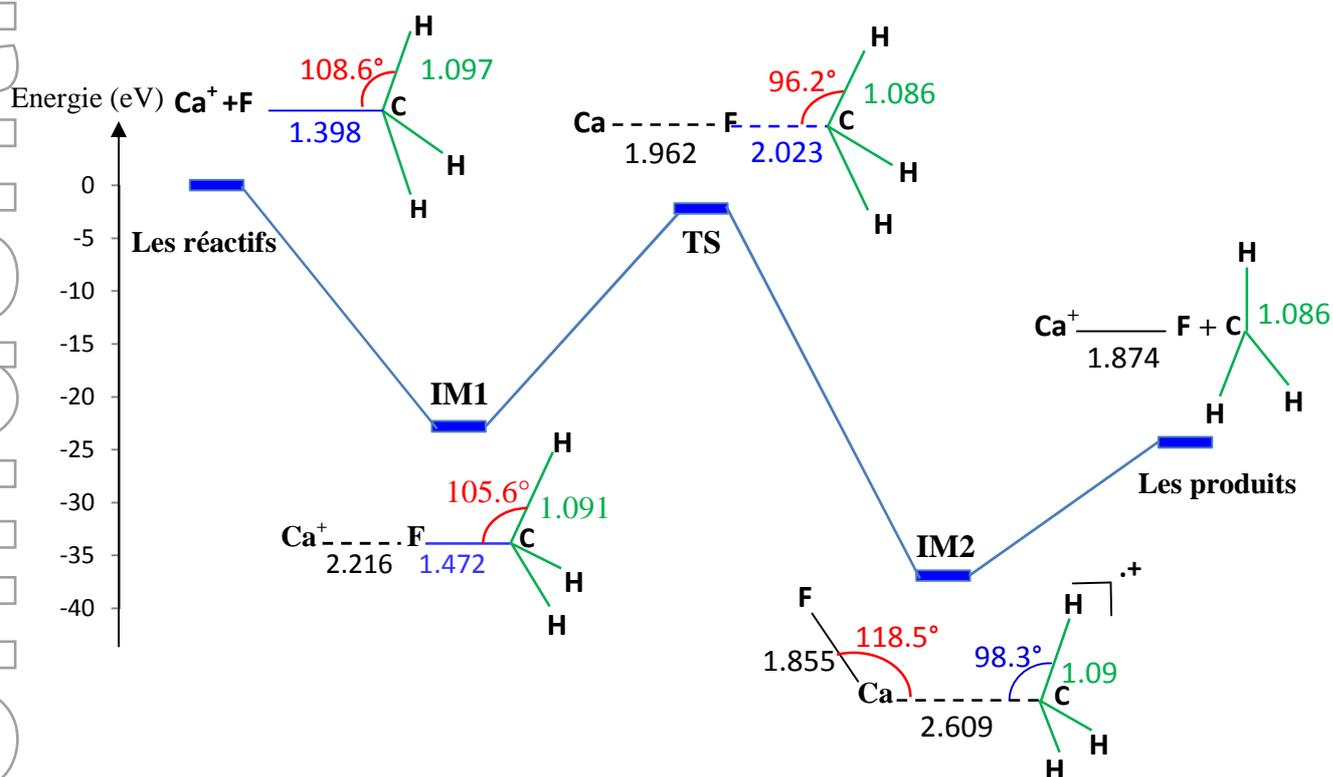


Figure 1 : Diagramme d'énergie potentielle de la réaction $(Ca^+ + CH_3F)$ obtenu par JL Harvey. Les longueurs de liaison sont en Å, les angles en degrés.

La DFT reproduit cependant correctement le chemin réactionnel. Toutes les énergies calculées [1], pour une surface d'énergie potentielle doublet (un seul électron célibataire) sont rassemblées dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1 : Energies calculées des espèces de la figure 1 (en kcal/mol)

	A	TS	B	Produits
exp.	-	-	-	≈ - 25
LSD / BS I (a)	-30,4	-21	-	-25,5
BLYP / BS I	-25,7	-20,7	-	-30,5
B3LYP / BS I	-24,9	-12,9	-40,7	-28
ACPF / BS II (b)	-22,8	1,5	-36,9	-24,3
CCSD(T) / BS II	-	-2,2	-	-24,3

(a) base I : TZP +polarisation

(b) base II : Quadruple ζ + double polarisation – base d'OA très étendue

L'étude théorique de la réactivité des monocations lanthanides Ln^+ vis-à-vis de CH_3F a été réalisée pour la première fois en utilisant la DFT. La surface d'énergie potentielle du système $[\text{Ln},\text{C},\text{H}_3,\text{F}]^+$ a été étudiée en détail. Deux mécanismes réactionnels ont été considérés : un, direct, c'est le mécanisme harpon et un deuxième, indirect, incluant un état de transition dans lequel on observe un système triangulaire entre M, F et C [2]. Les données thermochimiques ont été déterminées (vitesse de réaction, enthalpie...). Les résultats théoriques actuels confirment le mécanisme de la réaction proposée (figure 1) [1]. L'étude menée pour les cations lanthanides, a révélé que les ions Ln^+ étaient moins réactifs que Ca^+ [2].

Il s'agit donc pour nous de savoir ce qu'il en est pour les actinides.

III. Méthode quantique utilisée :

- **Théorie de la fonctionnelle de la densité :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité [8] (*Density Functional Theory* : 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. C'est une approche utilisée en chimie quantique comprend les méthodes utilisant la densité électronique $n(\vec{r})$ de l'état plutôt que sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$.

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) qui peut aussi s'exprimer selon l'équation:

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

avec:

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

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

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

$$V_{e-n} : \text{Terme d'interaction électron-noyau ; } V_{e-n} = - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|}$$

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

La résolution de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoides. 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 multiréférentiels. 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.

➤ **Théorèmes de Hohenberg et Kohn :**

L'approche développée par Pierre Hohenberg [14] et Walter Kohn [15] 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 et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

Premier Théorème : *Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, le potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(\vec{r})$ 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 $n_0(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $n_0(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.*

Les approximations de la fonctionnelle d'échange – corrélation:

➤ **L'approximation de la densité locale (LDA):**

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

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[n] d\vec{r}$$

Où $\mathcal{E}_{xc}[n]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction $\mathcal{E}_{xc}[n]$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\mathcal{E}_x[n]$ et de corrélation $\mathcal{E}_c[n]$:

$$\mathcal{E}_{xc}[n] = \mathcal{E}_x[n] + \mathcal{E}_c[n]$$

• **L'approximation des gradients 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*), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int n(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d^3\vec{r}$$

- **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 manifestent 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 orbitaire grand, donc un champ magnétique non négligeable. son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons à une rupture des niveaux d'énergie dégénérés. On parle du **couplage spin-orbite**.

- **Logiciels utilisés:**

- 1. Amsterdam Density Functional (ADF2009) :**

Le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional) est un programme qui a été développé au début des années soixante-dix par le groupe de EJ Baerends [16] de la Vrije Universiteit à 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; 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, 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 de tous les électrons 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).

- 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.
- 3. MOLEKEL:[17]** 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.

IV. Systèmes étudiés : résultats et discussion:

IV.1. Rappels:

- **Calcium:**

Le calcium est un élément métallique, dont le numéro atomique $Z=20$, sa configuration électronique est $[\text{Ar}]4s^2$. En phase gazeuse, le monocation de calcium Ca^+ réagit avec des fluorures organiques, via l'activation de la liaison C-F pour obtenir CaF^+ avec le radical correspondant.

- **Actinides:**

La série des actinides (Tableau périodique) est constituée des 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 Ac et Th, la sous-couche 6d est plus basse en énergie que la 5f, d'où leurs configurations électroniques $[\text{Rn}]7s26d1$ et $[\text{Rn}]7s26d2$. 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. Les éléments Pa à Np présentent donc les configurations $[\text{Rn}]7s26d15fn$ (avec $n = 2$ à 4).

- **Orbitales 5f de l'uranium :**

Il est utile rappeler quelques données sur l'actinide uranium, particulièrement les orbitales de valence 5f qui jouent un rôle important dans les liaisons chimiques et les propriétés de ces complexes. L'uranium est un élément lourd, de numéro atomique $Z=92$, appartenant au groupe des actinides de la classification périodique qui se distinguent des métaux de transition par la présence des orbitales 5f. La configuration électronique de l'atome d'uranium à l'état fondamental est $[\text{Rn}] 5f^3 6d^1 7s^2$, il possède 6 électrons de valence.

La représentation la plus commune des fonctions angulaires des sept orbitales f réelles est présentée au tableau 1 et à la figure 2. Les orbitales sont construites en formant des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques $Y_{l,ml}(\theta, \varphi)$ avec les valeurs communes de $|ml|$, telles que $Y_{3,1} \pm Y_{3,-1}$. Les orbitales réelles résultantes peuvent être décrites avec les étiquettes cartésiennes de la même manière que nous faisons pour les orbitales p et d.

Tableau 2: Les fonctions angulaires des sept orbitales réelles 5f dans la représentation axialement quantifiée

Axe de symétrie	Harmoniques sphériques	Représentation cartésienne	Nom usuel
σ	$Y_{3,0}$	$z(5z^2-3r^2)$	f_z^3
π	$Y_{3,1\pm} Y_{3,-1}$	$x(5z^2-r^2), y(5z^2-r^2)$	f_{xz}^2, f_{yz}^2
δ	$Y_{3,2\pm} Y_{3,-2}$	$z(x^2-y^2), zxy$	$fz(x^2-y^2), fzxy$
ϕ	$Y_{3,3\pm} Y_{3,-3}$	$x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)$	$fx(x^2-3y^2), fy(3x^2-y^2)$

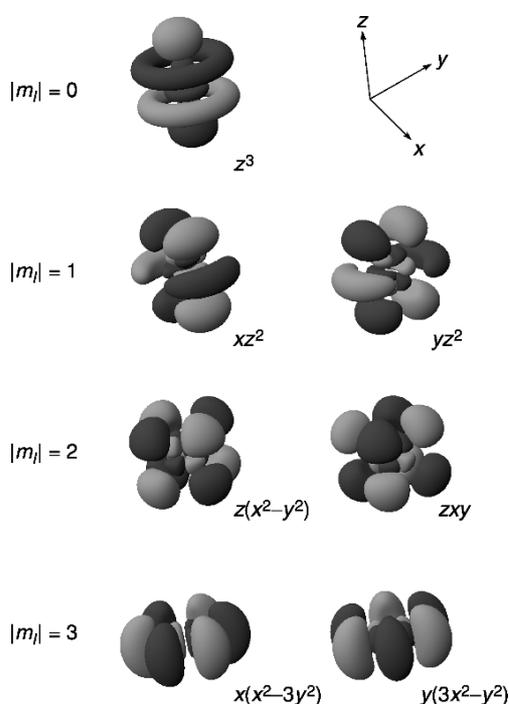


Figure 2 : Représentation des fonctions angulaires pour les 7 orbitales 5f réelles.

• **Procédure de calcul :**

Pour notre initiation aux méthodes de calcul quantique, nous avons d'abord donné pour objectif de reproduire certains résultats déjà publiés, notamment ceux relatifs à la réaction $Ca^+ + CH_3F$ [1].

La théorie de base utilisée étant la DFT, il s'agit pour nous de définir les bonnes fonctionnelles d'échange-corrélation et les bases d'orbitales atomiques à employer. Pour cela, on a opté pour une technique qui a déjà fait ses preuves au sein du laboratoire LPCQ (équipe n°2, systèmes moléculaires), à savoir la méthode DFT/ZORA avec des

fonctionnelles de Becke pour l'échange et de Perdew pour la corrélation, les bases d'orbitales étant puisées dans le répertoire ZORA du logiciel ADF (DZP et TZP).

La première étape consiste à déterminer les coordonnées des atomes (longueurs et angles de liaison, angles dièdres au cours des différentes étapes de la réaction : on procède dans ce cas à un calcul LT, i.e. Linear Transit). Lorsque ces coordonnées sont définies, on les optimise toujours au moyen du logiciel ADF (commande « Geometry Optimization ») qui minimise l'énergie totale de la molécule par rapport à ces coordonnées. On procède ensuite à un calcul de fréquence de vibration en utilisant les géométries précédemment optimisées (Commande « Frequencies »). Ce calcul permet de savoir si une structure correspond à un minimum sur la surface d'énergie potentielle de la molécule : dans ce cas, toutes les fréquences sont réelles. Ce calcul permet d'accéder, entre autres à l'énergie de vibration du point zéro (ZPVE), à l'entropie et à l'énergie interne de la molécule étudiée. Nous pouvons visualiser les modes de vibration et les géométries optimisées grâce aux logiciels MOLEKEL et ADFGUI.

La difficulté principale est de localiser un état de transition possible. Pour la localisation des états de transition, on s'appuie sur les énergies de liaison calculées précédemment, en vue de la détermination d'un point selle sur la surface d'énergie potentielle (figure 3): état (de transition) de plus haute énergie entre deux minimums d'énergie. Un tel état est caractérisé par une énergie plus importante que celles des états stables (intermédiaires) et une fréquence de vibration imaginaire correspondant justement aux deux déplacements possibles des noyaux leur permettant d'atteindre les deux minimums situés de part et d'autre de l'état de transition. La différence d'énergie observée entre l'état intermédiaire stable et le point selle détermine l'énergie d'activation nécessaire pour que la réaction se fasse. Avec le logiciel ADF, on peut optimiser la géométrie de l'état de transition avec la commande « Transition State Search ».

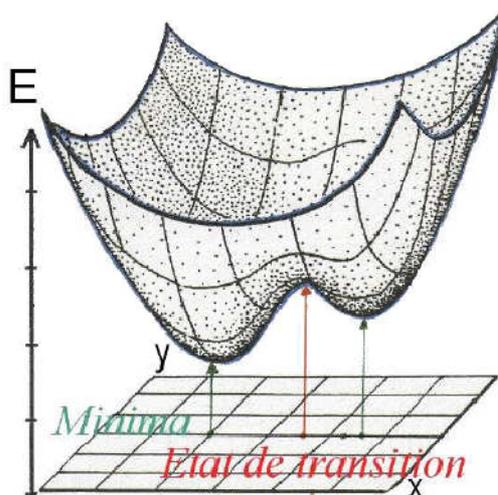


Figure 3 : *Energie d'un système chimique en fonction de deux coordonnées x et y , elles même fonctions de la position des noyaux. Les réactifs et les produits correspondent aux minima de cette surface, tandis que les états de transition correspondent aux points de selle d'ordre 1.*

On procède à l'optimisation complète des géométries des produits (M^+ ; CH_3F), de l'état de transition, des intermédiaires (IM1, IM2), en mettant en œuvre la méthode relativiste DFT/ZORA, où les fonctionnelles GGA employées sont celle de Becke pour l'échange et de Perdew pour la corrélation respectivement (BP86) ; la base utilisée dans nos calculs est la TZP (triple Zêta à une fonction de Polarisation).

IV.2. Etude de la réaction $Ca^+ + CH_3F$

On se propose de reproduire les résultats de la réaction obtenus par le groupe de Harvey. Pour ce faire, on effectue un **LT (Linear Transit)** qui permet de déterminer le chemin réactionnel, à savoir identifier tous les états moléculaires qui interviennent au cours de la réaction. Ensuite, on procède à l'optimisation de géométrie de ces états (réactifs, états intermédiaires, état de transition, produits) ; pour vérifier la nature des points stationnaires, des calculs de fréquences analytiques ont été réalisés. Le diagramme du chemin de la réaction $Ca^+ + CH_3F$ est donné en figure 4, alors que les énergies relatives des différentes espèces sont portées dans le tableau 3.

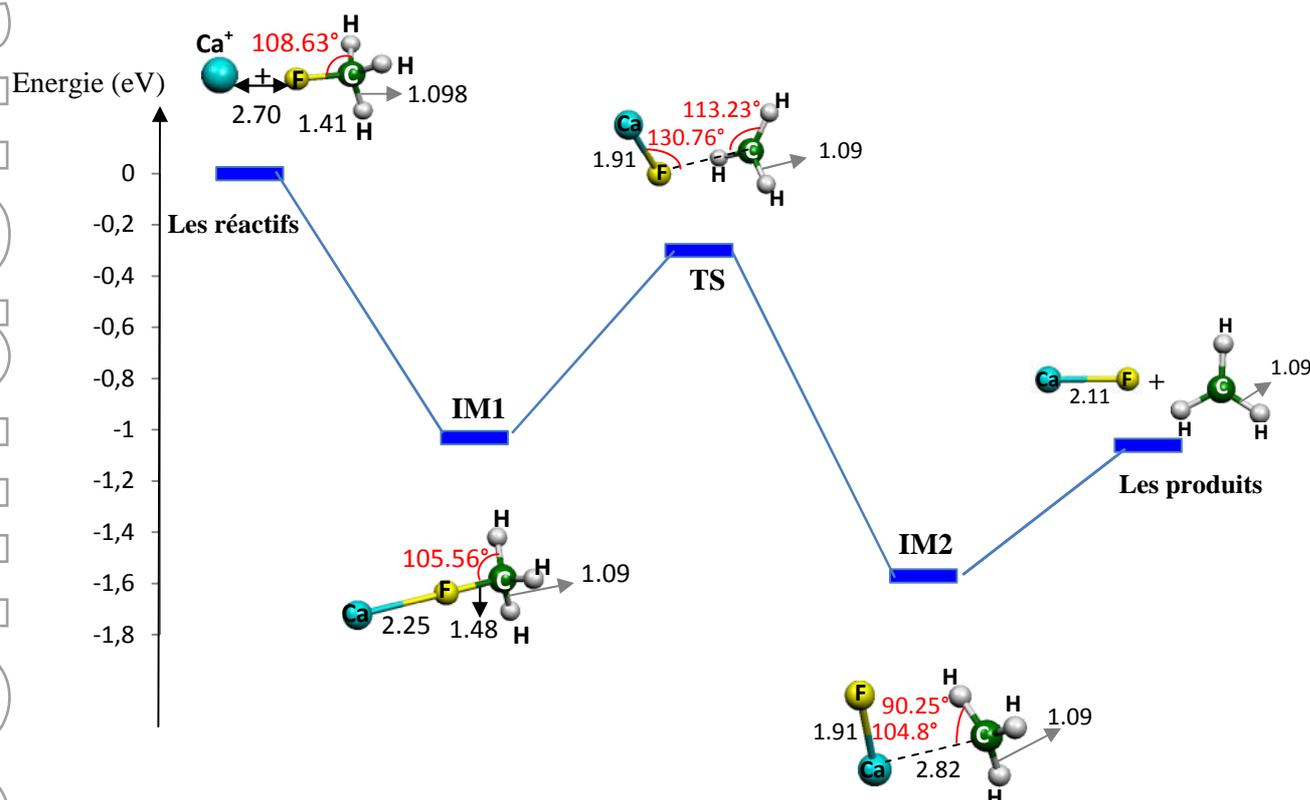


Figure 4 : Diagramme d'énergie des différents états obtenus au cours de la réaction $\text{Ca}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ (calculs BP86/TZP). Les longueurs de liaison sont en Å, les angles en degrés.

Nous avons optimisé la première fois les structures de tous les points stationnaires (réactifs, intermédiaires (IM1 et IM2), état de transition (TS), produits), cela avec l'approche GGA. Alors les fréquences de vibration sont obtenues avec la même approche théorique pour déterminer la nature de ces points stationnaires et l'énergie de vibration de point zéro (ZPE). Les points stationnaires ont été identifiés pour les minimums (nombre de fréquences imaginaires NIMG=0), tandis que pour le point de selle d'ordre 1 (TS) NIMG=1. On peut voir sur la figure 4 les paramètres optimisés des différentes géométries observées au cours de la réaction.

Les IM1 sont des réactifs initialement formés si M^+ et CH_3F s'approchent l'un de l'autre. Les longueurs de liaison C-F et les angles H-C-H dans ces complexes sont plus grands comparés à leurs valeurs dans les molécules libres CH_3F .

Lors du passage des réactifs aux différents points caractéristiques, les paramètres géométriques indiquent qu'il y a une différence entre les structures. En effet, les longueurs de liaison C-F et Ca-F sont très modifiées, on remarque l'élongation de la liaison C-F et la diminution de la liaison Ca-F (de 2.70 à 2.11 Å) jusqu'à ce que le cation métallique Ca^+ pique l'atome de F pour former $(\text{Ca-F})^+$, ce qui explique bien le mécanisme « harpon ».

Cette modification est aussi observée pour l'angle Ca-F-C (180° en IM1, 130.76° en TS et 104.8° en IM2). Il en est même pour l'angle Ca-C-H en IM1 et IM2 où la différence est respectivement 180° et 90.25° .

La collision entre les réactifs (M^+ et CH_3F) produit une énergie suffisante pour que les liaisons puissent se rompre et que d'autres liaisons puissent se former. C'est cette énergie que l'on appelle **l'énergie d'activation**. Dans cette réaction elle vaut **0.73 eV** soit **5.32 kcal/mol**.

Tableau 3: Energies relatives de liaison des différents états ou cours de la réaction

$CH_3F + Ca^+$		
	eV	Kcal/mol
Réactifs	0	0
IM1	-1.03	-16,18
TS	-0.3	-10,86
IM2	-1.57	-37,1
Produits	-1.06	-25,7

Lorsque deux atomes s'unissent pour former une molécule, la liaison chimique créée stabilise le système : ceci se traduit par une libération d'énergie, généralement sous forme de chaleur. A l'inverse, pour rompre la liaison qui unit deux atomes dans une molécule, il faut fournir de l'énergie à cette molécule.

Dans notre présent travail, toutes les réactions chimiques présentent un **bilan énergétique** qui dépend de l'importance des liaisons rompues et formées dans le processus. Ce processus qui libère globalement de l'énergie (les énergies des produits sont inférieures aux énergies des réactifs ; voir tableau 3), est dit exothermique. Dans le cas de cette réaction, l'énergie relative des produits (**-25.7 kcal/mol**) par rapport aux réactifs est négative : cette réaction est bien exothermique (énergie libérée = **25.7 kcal/mol**).

- **Décomposition des TBE:**

L'énergie de liaison TBE peut s'écrire comme la somme d'une énergie stérique et d'une énergie d'interaction orbitale qui sont montrées dans le tableau 3:

$$TBE = E_{str} + E_{int-orb}$$

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

$$E_{str} = E_{elec} + E_{Pauli}$$

Tableau 4 : Energie stérique et d'interaction orbitale de la liaison Ca-F

	Ca-F
Energie stérique	1.74
Energie d'interaction orbitale	0.55

- **Calcul de fréquence :**

Une optimisation géométrique ne révèle pas en soi la nature du point stationnaire découvert. Il faut, pour distinguer celui-ci, calculer la fréquence de la géométrie optimisée. Ce calcul est rendu possible grâce à la commande « *Frequencies* ». (Il est même possible de réaliser en une seule tâche une optimisation suivie d'un calcul de fréquence de la géométrie optimisée). Nous nous occuperons dans le cas présent de faire la distinction entre les points minima et le point-selle à l'aide des calculs de fréquence. Ces opérations permettront de dégager une gamme d'informations : des fréquences, des intensités, les modes normaux correspondants, l'énergie point de zéro (énergie résiduelle de vibration à T=0°K) de la structure et diverses propriétés thermochimiques. Les fréquences inférieures à zéro sont appelées fréquences imaginaires.

Le nombre de fréquences imaginaires définit le type de point stationnaire auquel correspond la structure moléculaire donnée. Par définition, une structure comptant n fréquences imaginaires est un point-selle d'énième ordre. Ainsi, le minimum n'aura aucune fréquence imaginaire, et une structure de transition ordinaire aura une fréquence imaginaire puisqu'il s'agit d'un point-selle de premier ordre.

La figure 5 montre le spectre de vibration du complexe (CaCH₃F)⁺ à l'état de transition. Il présente une seule fréquence imaginaire (f = -79 cm⁻¹).

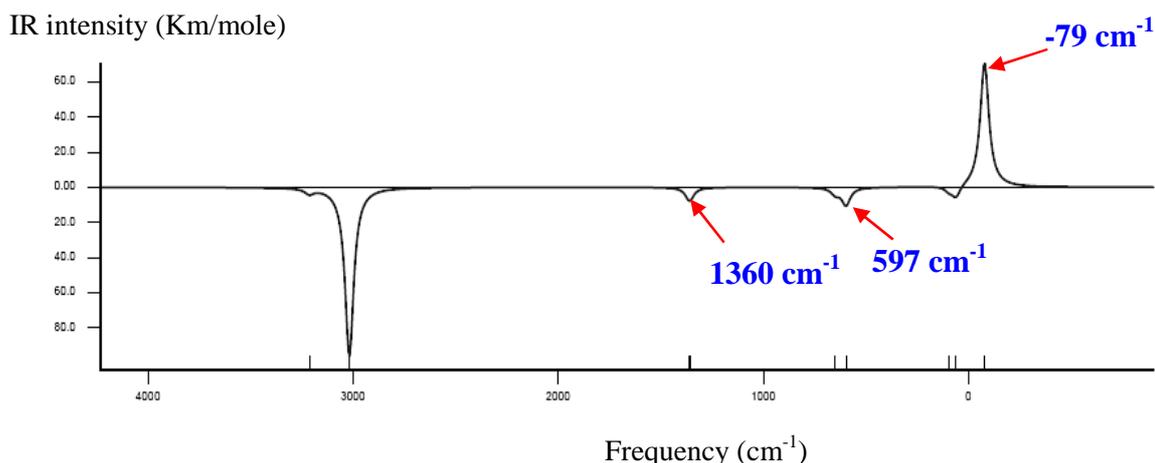


Figure 5: Spectre de vibration de la réaction ($\text{Ca}^+ + \text{CH}_3\text{F}$)

Dans la figure 6 on a montré les différentes modes de vibrations :

- ❖ Le pic ($f = -79 \text{ cm}^{-1}$) correspond à une fréquence **Rocking** (balancement); c'est la variation dans l'angle entre un groupe d'atomes (figure 6.a).
- ❖ Le pic ($f = 597 \text{ cm}^{-1}$) correspond à une fréquence **Wagging** (agitation): variation dans l'angle entre le plan d'un groupe d'atomes (C-H-H-H).

Le **Rocking** peut être distingué du **Wagging** par le fait que les atomes dans le groupe restent dans le même plan.

- ❖ Le pic ($f = 1360 \text{ cm}^{-1}$) correspond à une fréquence **Bending** (déformation): la variation de l'angle H-C-H (voir figure 6.b).

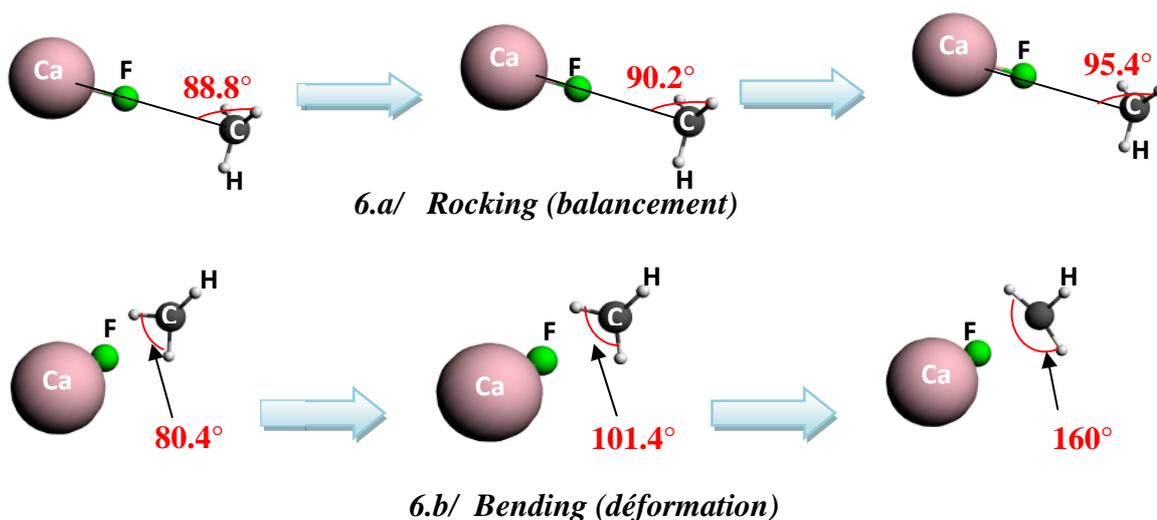


Figure 6: Les modes de vibration du complexe (CaCH_3F)⁺ à l'état de transition

IV.2. Etude de la réaction $An^+ + CH_3F$ ($An = U, Th$) :

Pour étudier les réactions des monocations actinides (U^+ , Th^+) avec le fluorométhane CH_3F , on effectue la même procédure que précédemment, à savoir lancer un LT, ensuite des optimisations de géométries, suivies par des calculs de fréquences. Les résultats obtenus pour la réaction $U^+ + CH_3F$ sont présentés sous forme de diagramme (figure 7) pour le chemin réactionnel, et de tableau (tableau 5).

Les géométries optimisées obtenus dans les points stationnaires (TS, IM1, IM2, réactifs et produits) sont illustrées sur la figure 7.

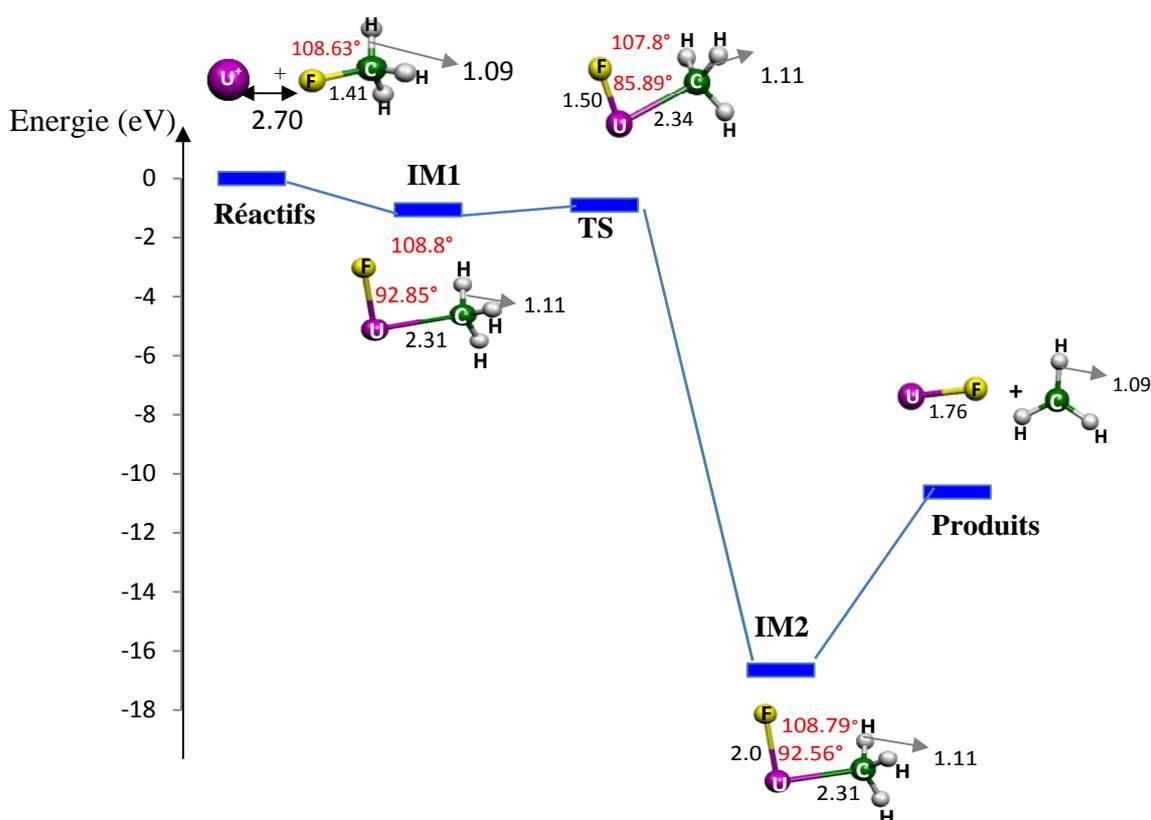


Figure 7: Diagramme d'énergie des différents états obtenus au cours de la réaction $U^+ + CH_3F$ (calculs BP86/TZP). Les longueurs de liaison sont en Å, les angles en degrés.

L'ensemble des minima de la surface d'énergie potentielle, est formellement le produit d'insertion de U^+ dans la liaison C-F; Cependant, ce mécanisme a eu lieu dans IM1, où il y a une variation systématique de la distance U-F (de 2.70 Å à 1.99 Å), cette diminution a été aussi observée à l'état de transition et IM1 (respectivement 1.50 Å; 2.0 Å). On note un phénomène important : la variation de l'angle U-F-C qui passe de 180° à 92° pour l'état intermédiaire IM1, puis à 86° pour l'état de transition TS. Le cation actinide U^+ vient se fixer sur l'atome de fluor et l'arracher de la molécule CH_3F pour

former la molécule $(U-F)^+$ et le radical CH_3 : on retrouve bien le mécanisme harpon observé dans le cas de Ca^+

Tableau 5: Energies relatives de liaison des différents états ou cours de la réaction



	eV	Kcal/mol
Réactifs	0	0
IM1	-1.06	-60,6
TS	-0.9	-56,3
IM2	-16.65	-100,3
Produits	-10.62	-82,3

L'énergie d'activation de la réaction $U^+ + CH_3F$ est de **0.16 eV**, elle est inférieure à celle de la réaction $Ca^+ + CH_3F$.

- **Décomposition des TBE:**

	U-F	Th-F
Energie stérique	22.14	136.64
Energie d'interaction orbitale	-20.50	-133.22

On remarque que l'énergie stérique E_{str} (22.14 pour U-F ; et 113.60 pour Th-F) est supérieure en valeur absolue à l'énergie d'interaction orbitale $E_{int-orb}$ (-20.50 pour U-F ; et 110.26 pour Th-F), ceci traduit un caractère ionique dans les liaisons U-F et Th-F.

- **Spectre de vibration de l'état de transition UCH_3F^+**

Le spectre de vibration du complexe $(UCH_3F)^+$ à l'état de transition est présenté sur la figure (8).

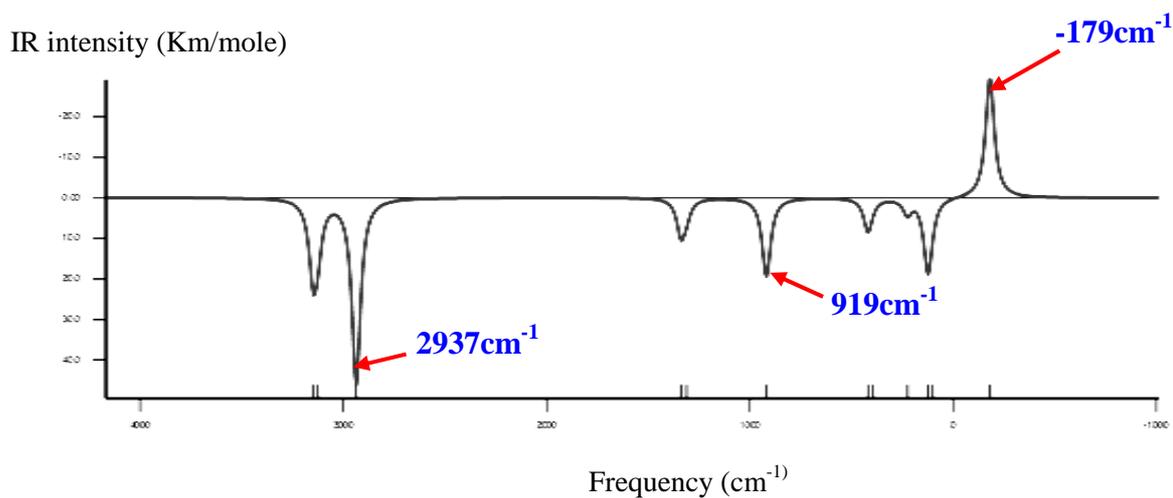
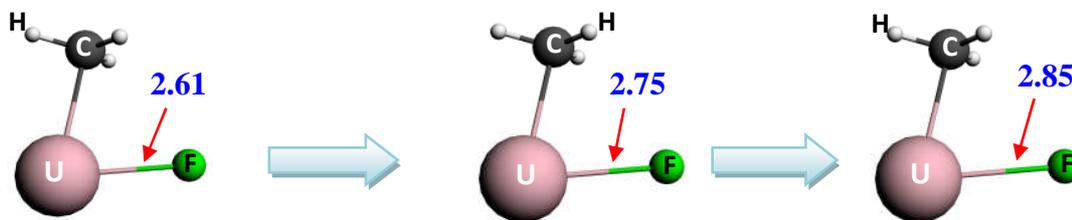


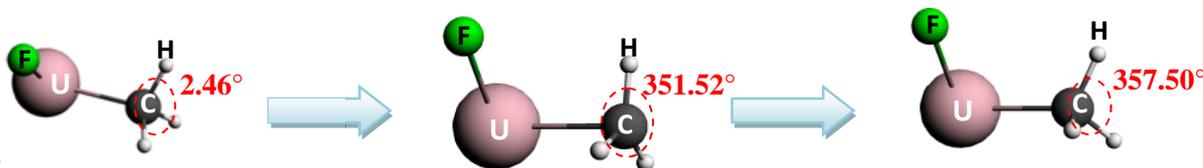
Figure 8: Spectre de vibration de la réaction ($U^+ + CH_3F$)

D'autres modes de vibration sont aussi observés dans la réaction $U^+ + CH_3F$, telles que l'élongation (*Stretching*) des longueurs de liaison C-H et Ca-F (voir la figure 9.a), et la fréquence *Wagging* (agitation): variation dans l'angle entre un groupe d'atomes (C-H-H-H) au niveau de pic 919 cm^{-1} (figure 9.b).

- ❖ C-H au niveau du pic ($f= 2937 \text{ cm}^{-1}$) ;
- ❖ Ca-F au niveau du pic ($f=-179 \text{ cm}^{-1}$) ;



9.a/ Elongation (Stretching)



9.b/ Wagging (agitation)

Figure 9: Les modes de vibration du complexe $(UCH_3F)^+$ à l'état de transition

IV.3. Analyses réalisées :

Pour compléter notre étude théorique sur les complexes organométalliques, on procède à plusieurs analyses : analyse orbitalaire, analyse des populations de Mulliken, analyse des charges de Hirshfeld. 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 CH_3F ; alors que l'analyse des populations de Mulliken, et celle de Hirshfeld nous renseigneront sur les différents transferts de charge se déroulant dans la molécule.

IV.3.1. 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 et la stéréochimie de la transformation.

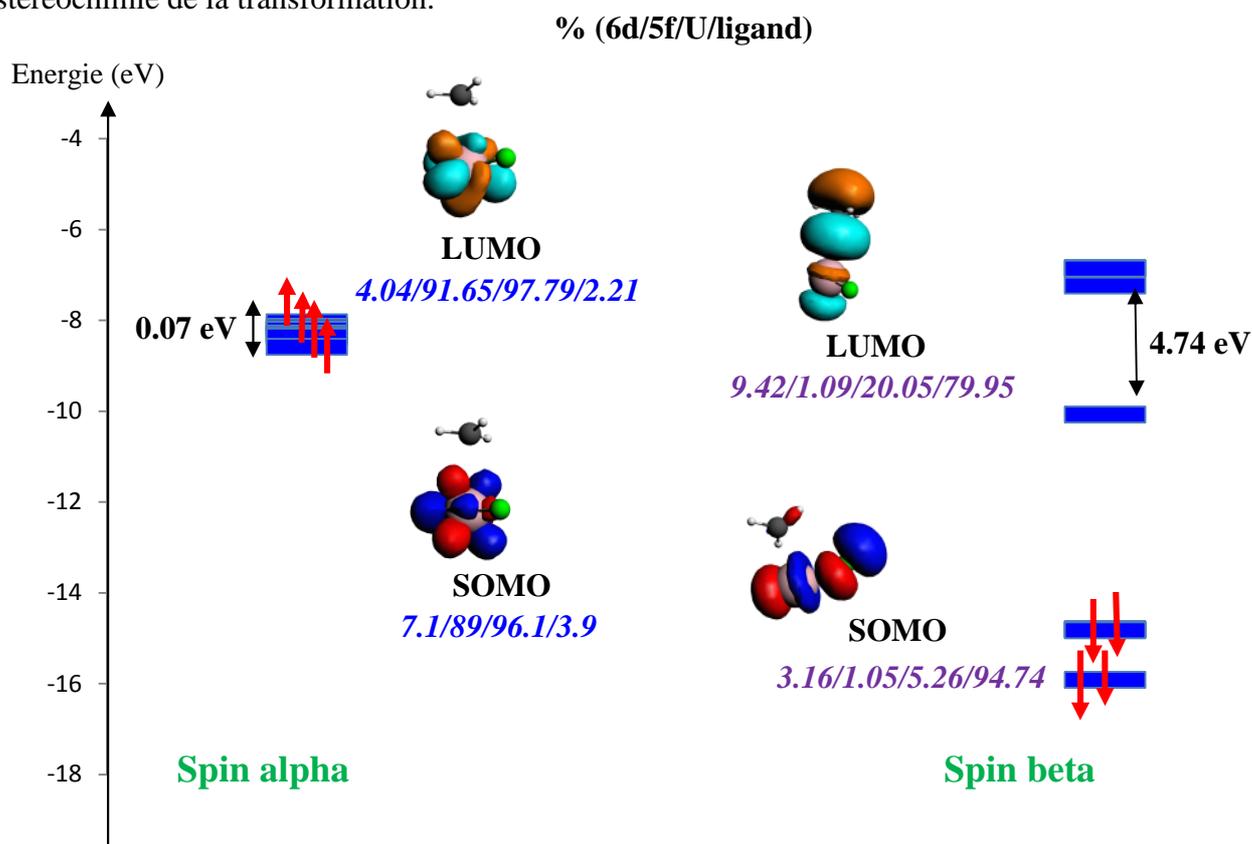


Figure 10: Diagramme des orbitales moléculaires frontières OMF de l'état de transition du complexe $(\text{UCH}_3\text{F})^+$

Le diagramme de la figure 10 montre les trois OMF du complexe organométallique $(\text{UCH}_3\text{F})^+$, soit deux SOMO, les plus hautes orbitales moléculaires occupées par un électron (Singly Occupied Molecular Orbital) possédant chacune d'elles un électron

célibataire et la plus basse inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Les pourcentages *6d/5f/U/ligands* indiquent les poids des orbitales moléculaires (voir la composition des orbitales moléculaires frontières LUMO, SOMO et SOMO-1 données dans le tableau 6). Les orbitales sont localisées majoritairement sur le métal central U et principalement de caractère *5f*. La contribution du ligand est minoritaire pour les électrons de spin α (LUMO : 4.71%, SOMO : 9.89%). Tandis que les électrons de spin β , la contribution du ligand est nettement plus importante (SOMO : 73.43%). On remarque que le gap entre la LUMO et la SOMO des électrons de spin α est très faible (0.56 eV), par contre pour les électrons β , cette différence est importante (3.075 eV).

On a regroupé dans le tableau suivant les énergies et la composition des orbitales moléculaires frontières.

Energie (eV)	Occ	OM	%	SFO	Atome	Nature
-8.341	0.00	16A	34.37%	1 F:xyz	6U	LUMO
			29.81%	1 F:z2y	6U	
			9.29%	1 F:z	6U	
			7.68%	1 F:x	6U	
			7.50%	1 F:y	6U	
			3.83%	1 F:z3	6U	
			2.11%	2 S	6U	
			1.67%	1 D:xy	6U	
			1.14%	1 D:z2	6U	
-8.900	1.00	15A	49.64%	1 F:z2x	6U	SOMO
			28.33%	1 F:z	6U	
			7.84%	2 S	6U	
			3.60%	1 F:z3	6U	
			2.89%	1 F:x	6U	
			2.05%	1 D:z2	6U	
			1.85%	1 D:x2y2	6U	
			1.75%	1 F:z2y	6U	
-8.999	1.00	14 A	28.45%	1 F:z2y	6U	SOMO-1
			23.05%	1 F:x	6U	
			11.41%	1 F:z	6U	
			9.29%	1 F:z2x	6U	
			9.07%	1 F:y	6U	
			7.42%	1 F:z3	6U	
			5.02%	1 F:xyz	6U	

			2.69%	2 S	6U	
			1.08%	1 D:xz	6U	

Tableau 6: Contribution des orbitales moléculaires frontières (OMF) de $(UCH_3F)^+$

IV.3.2. Analyse des populations de Mulliken:

L'analyse des populations de Mulliken (MPA) illustre bien la donation métal-à-ligand (les transferts de la charge majeurs du métal CH_3F vers le ligand) ; cette donation est mise en valeur en même temps par la charge nette métallique qui est nettement plus petite que son état d'oxydation et par les charges négatives faibles portées par le ligand. Les charges nettes portées par le métal U et les ligands et leurs densités de spin, sont regroupés dans le tableau 7.

Etat initial	Densité de spin		Charge portée par l'atome	
	CH_3FCa^+	CH_3FU^+	CH_3FCa^+	CH_3FU^+
M+	1	5	1	1
$CH_3F\cdot$				
C	0.85		0,705	
H	1.03		-0,098	
F	1.95		-0,411	
Etat IM1				
C	0,028	0,011	0,640	0,670
H	0,000	-0,000	-0,059	-0,067
F	-0,144	-0,021	-0,257	-0,314
M	1,103	5,011	0,793	0,847
TS				
C	0,424	0,174	0,465	0,582
H	-0,014	-0,008	-0,342	-0,049
F	-0,120	-0,012	-0,407	-0,359
M	0,737	4,862	1,045	0,930
IM2				
C	1,030	0,903	0,084	0,286
H	-0,037	-0,031	0	-0,010
F	0,000	-0,070	-0,587	-0,428
M	0,080	4,259	1,493	1,184
Etat final				
$CH_3\cdot$				
C	1,133		0,023	
F-M+				
M	0	4,068	1,561	1,397
F	0	-0,068	-0,561	-0,396

Tableau 7: Charges de Mulliken impliquées au cours de la réaction $U^+ + CH_3F$

Dans le tableau 7 nous avons montré les densités de spin et les charges nettes portées par les atomes (Ca ou U, F, C et H) dans les différents états (résultats de l'analyse de Mulliken en BP86/TZP).

A l'état final, on remarque bien que le métal:

- a augmenté sa charge, il est donc donneur d'électron
- a une densité électronique de spin plus faible
- Le carbone, quant à lui trouve sa charge positive diminuée et réciproquement, sa densité de spin augmentée.

La diminution de la densité électronique de spin du métal correspond à la perte d'un électron. Nous constatons effectivement une forte augmentation de la charge portée par le métal juste après l'état de transition (à IM2). Donc, il s'agit ici d'une **donation d'un électron du cation métallique au carbone**.

IV.3.3. Analyse des charges de Hirschfeld:

Une méthode alternative à la méthode d'analyse des charges de Mulliken est fournie par l'analyse des charges de Hirshfeld (HA) qui est supposée donner des charges nettes plus réalistes que la MPA. Les charges de Hirshfeld impliquées dans les réactions $U^+ + CH_3F$ sont montrées dans le tableau 8. Les fragments pour lesquels les charges Hirshfeld s'appliquent sont énumérés dans la partie [geometry] au début du fichier de sortie « out ».

Atome	Réactifs	IM1	TS	IM2	Produits
C	-0.0099	-0.0092	-0.0091	-0.0093	-0.1128
H	0.0493	0.0978	0.0984	0.0983	0.0376
H	0.0493	0.0882	0.0881	0.0865	0.0376
H	0.0493	0.0885	0.0884	0.0880	0.0376
F	-0.1380	-0.2042	-0.2044	-0.2025	0.0376
U	1.00	0.9389	0.9386	0.9390	0.0467
Somme	1.00	1.000005	1.000002	0.99999	1.0000009

Tableau 9: Charges de Hirschfeld impliquées dans la réaction $U^+ + CH_3F$ pour les points stationnaires

La charge de Hirshfeld de l'atome F de la molécule CH_3F (-0.138) est inférieure en valeur absolue à celle calculée pendant les réactions $\text{U}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ (-0.20), l'atome de F a reçu une charge négative, donc on constate qu'il y a un transfert de charge du U vers CH_3F .

On remarque que la somme des charges Hirshfeld correspond à la charge totale nette de la molécule.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous présentons une étude théorique des réactions des monocations métalliques avec la molécule d'hydrocarbure fluoré CH_3F [$\text{M}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{U}, \text{Th}$)] en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans son approximation régulière d'ordre zéro (ZORA); cette approximation permet de tenir compte des effets relativistes qui sont très importants dans les systèmes étudiés (les actinides étant des métaux lourds). La technique de calcul utilisée (DFT/ZORA/BP86/TZP) a conduit à de bons résultats concernant les paramètres géométriques du système pour lequel les données expérimentales sont disponibles ($\text{Ca}^+ + \text{CH}_3\text{F}$). Cette méthode présente l'avantage d'avoir des temps de calcul relativement rapides pour des résultats avec une bonne précision.

Les réactions des cations d'actinides An^+ avec l'hydrocarbure fluoré CH_3F ont permis de confirmer le mécanisme réactionnel qualifié de mécanisme **harpon** (harpoon attack en anglais); en effet l'atome fluor est harponné par le cation métallique An^+ (défluoration de la molécule organique CH_3F), correspondant à un transfert d'électron de An^+ vers le carbone; il y a rupture de la liaison C-F pour finalement aboutir à la formation de deux produits finaux, l'espèce diatomique chargée $(\text{An-F})^+$, et le radical méthyle CH_3 .

Les analyses réalisées, à savoir l'analyse des orbitales moléculaires (OMF), l'analyse des populations de Mulliken (MPA) et celle des charges de Hirshfeld nous ont permis de décrire les interactions entre les orbitales de métal (Ca, U, Th) et de ligand CH_3F ; cette étude a permis de mettre en relief l'importance des orbitales 5f de l'actinide dans la réactivité des complexes organométalliques d'actinide.

D'après l'étude de différentes analyses des charges, nous savons que la réaction est permise grâce à un **transfert d'électron**.

En résumé, pour bien comprendre la réactivité des éléments actinides et de leurs complexes organométalliques qui présentent des propriétés singulières, en particulier l'activation de la liaison C-F par les cations métalliques, il a fallu mettre en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) relativiste dans le cadre de l'approximation régulière d'ordre 0 (ZORA) (DFT/ZORA/BP86/TZP), technique implémentée dans le code de calculs utilisé ADF2010.01 (Amsterdam Density Functional) pour l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés organométalliques d'actinides.

Références Bibliographiques

- [1] J. N. Harvey, D. Schröder, W. Koch, D. Danovch, S. Shaik, H. Schwarz, *Chem. Phys. Letters* 278 (1997) 391-397.
- [2] D. Zhang, C. Liu, S. Bi, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 4153-4157.
- [3] G. K. Koyanagi, X. Zhao, V. Blagojevic, M.J. Y. Jarvis, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrometry* 241 (2005) 189-196.
- [4] H.H. Cornehl, G. Hornung, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9960-9965.
- [5] K.J. De Almeida, A. Cacer, *Organometallics* 25 (2006) 3407-3416.
- [6] E.C. Sherer, C.J. Cramer, *Organometallics* 22 (2003) 1682-1689.
- [7] H.H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* 14 (1995) 992-999.
- [8] "Most Cited Journal Articles 2004 – Chemistry – CAS Science Spotlight"
- [9] a. A. D. Becke, *Phys. Rev.*, 1988, A38,3098.
b. J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, 1986, B33, 8822.
- [10] C. Chang, M. Plissier, Durand, *Phys. Scr.*, 1986, 34, 394.
- [11] Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 1833.
- [12] Hirshfeld, F.L. *Theor. Chem.* 1994, 51,
- [13] ADF2010.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [14] Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys. Rev.*, 3B136, **1964**.
- [15] Kohn, W. Feinte, L. *Phys. V Re Un* 1965 140 1133.
- [16] E. J. Baerends et O. V. Gritsenko. *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 5383.
- [17] MOLEKEL4.3. P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000.
<http://www.cs.ch/molkelcs>.

Annexes:

A1 : Exemple de fichier de données « input » du programme de calcul ADF

Occupations smearq=0.001

TITLE CH3FU+

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 U	-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

[Il s'agit d'un calcul de transition linéaire (LT) sur la réaction ($U^+ + CH_3F$) au niveau théorique DFT/ZORA/BP/TZP]

A2 : Diagramme des OMF de l'état de transition de complexe $(CaCH_3F)^+$

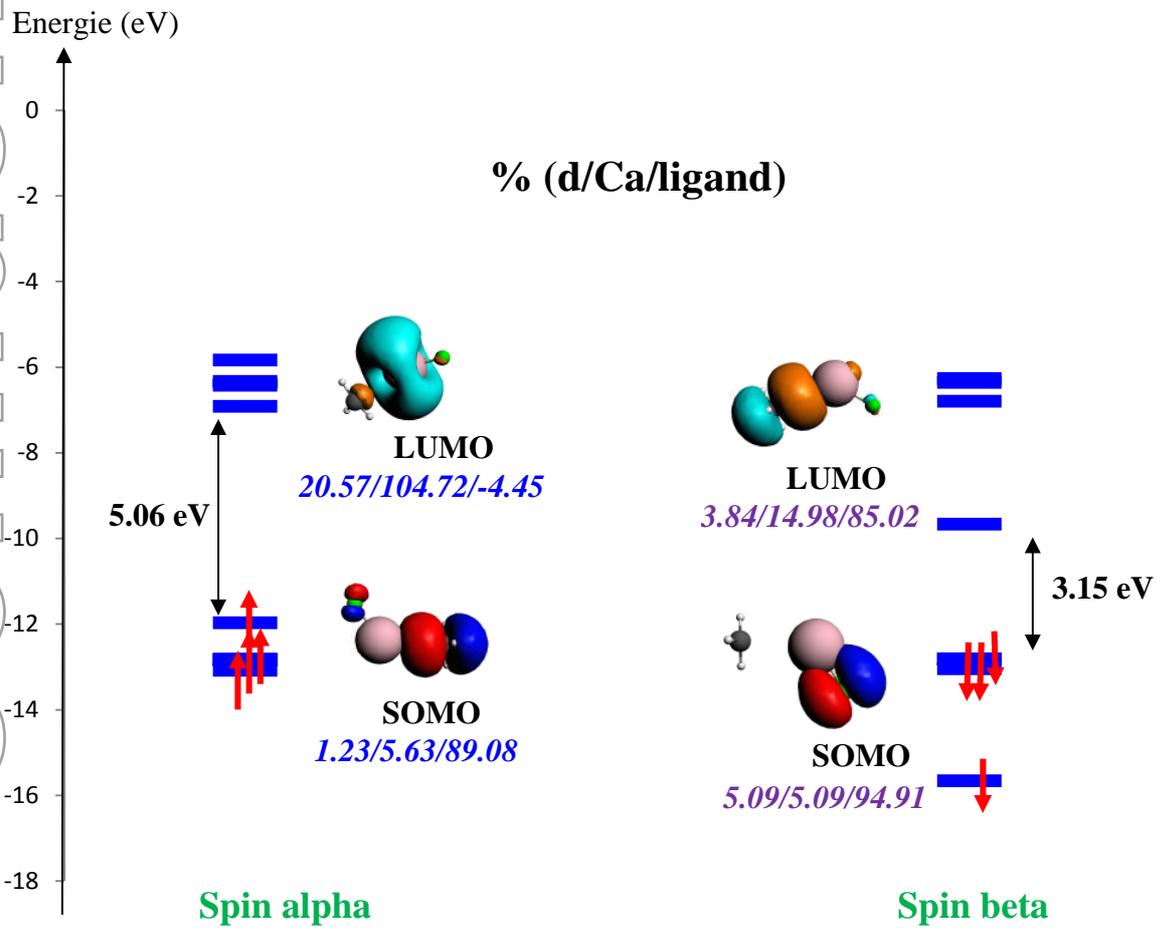


Diagramme des orbitales moléculaires frontières OMF de l'état de transition du complexe $(CaCH_3F)^+$

Annexe 2 (suite): Diagramme des OMF de l'état de transition de complexe $(ThCH_3F)^+$

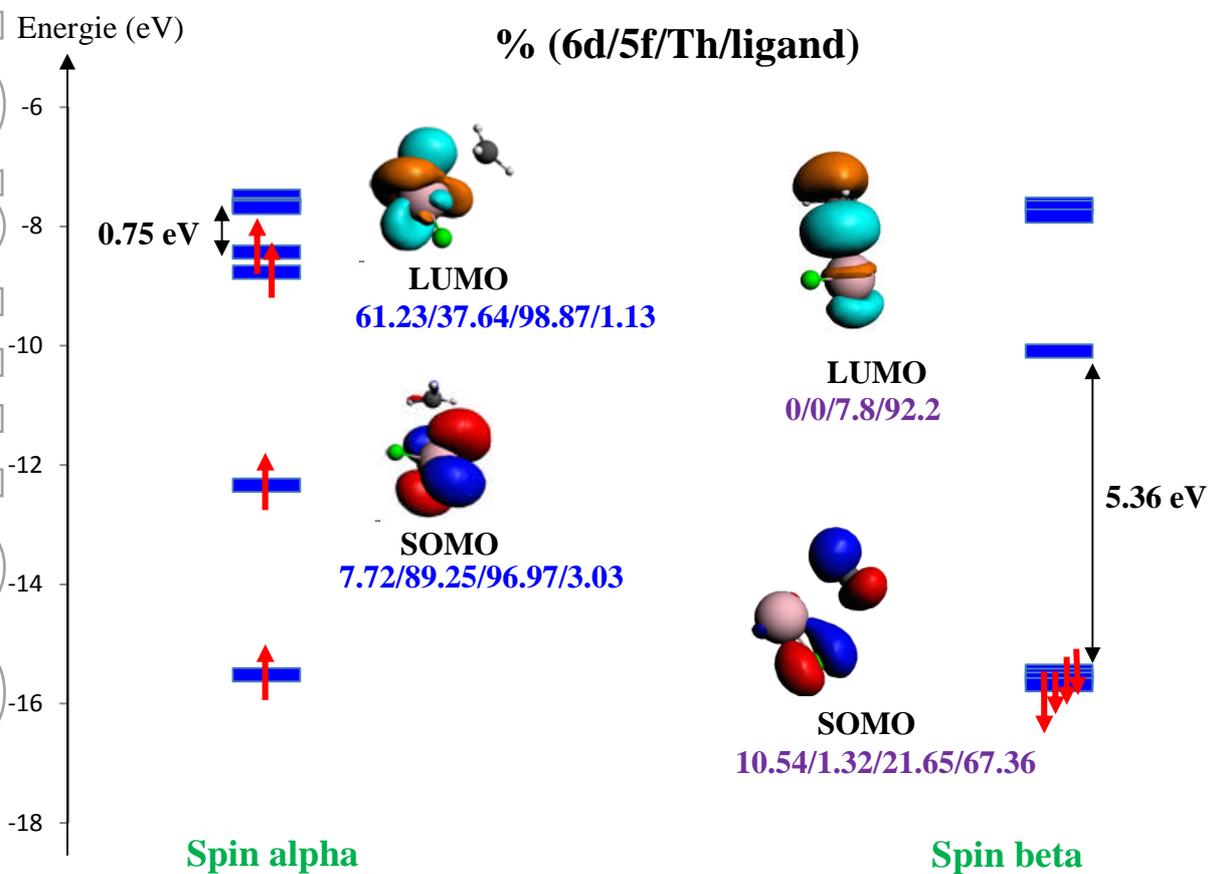


Diagramme des orbitales moléculaires frontières OMF de l'état de transition du complexe $(ThCH_3F)^+$

A3: Composition des orbitales moléculaires frontières (OMF) de $(\text{CaCH}_3\text{F})^+$

Energie (eV)	Occ	OM	%	SFO	Atome	Nature
-7.610	0.00	9A	84.53%	1 S	6 Ca	LUMO
			5.53%	1 P:x	6 Ca	
			5.13%	1 D:x ² -y ²	6 Ca	
			4.44%	1 P:x	1 C	
			-2.80%	2 S	5 F	
			1.54%	1 D:z ²	6 Ca	
-7.786	1.00	8A	85.24%	1 P:x	1C	SOMO
			5.70%	1 S	6Ca	
			2.15%	1 P:z	1C	
			2.13%	1 P:x	4H	
			2.13%	1 P:x	3H	
			2.12%	1 P:x	2H	
-12.668	1.00	7 A	41.83%	1 P:z	1 C	SOMO-1
			29.93%	1 S	4 H	
			17.17%	1 S	2 H	
			4.15%	1 P:y	1 C	
			1.76%	1 S	3 H	
			1.36%	1 P:x	1 C	
			1.16%	2 S	4H	

Tableau des orbitales moléculaires frontières (OMF) de $(\text{CaCH}_3\text{F})^+$

Résumé

Notre objectif est d'étudier la réactivité de systèmes chimiques et en particulier de systèmes organométalliques. De manière générale, la compréhension de la réactivité chimique passe par la détermination du chemin réactionnel. Connaître l'hypersurface d'énergie permet de caractériser les minima, correspondant aux intermédiaires, et les points de selle d'ordre 1. La nature des liaisons actinide-ligand, le rôle des orbitales 5f dans les liaisons chimiques restent des aspects importants dans la compréhension des propriétés structurales et électroniques de ces complexes.

La méthode de chimie quantique utilisée DFT/ZORA/BP86/TZP permet un bon compromis entre précision et un temps de calculs pour les systèmes comportant des éléments lourds. Ce travail permet de confirmer l'importance de prise en compte les effets relativistes, et les effets stérique dans les calculs théoriques.

Les différentes analyses menées ont permis de comprendre la nature des liaisons métal-ligands et le rôle des orbitales 5f des actinides.

Abstract

Our goal is to study the reactivity of chemical systems and in particular organometallic systems. In general, understanding the chemical reactivity through the determination of the reaction path. Know the energy hypersurface can characterize minima, corresponding to the intermediate, and order one saddle points. The nature of actinide-ligand bonds, the role of the 5f orbital's in the chemical bonds are important aspects in understanding the structural and electronic properties of these complexes.

The method of quantum chemistry used DFT/ZORA/BP86/TZP allows a good compromise between accuracy and computation time for systems with heavy elements. This work confirms the importance of taking into account relativistic effects, and steric effects in the theoretical calculations.

Different analyzes have allowed us to understand the nature of metal-ligand bonds and the role of the 5f orbital's of the actinides.