



**HAL**  
open science

**Chemins réactionnels conduisant à la formation des oxydes des métaux de transition 3dn ( $n > 5$ ): structure électronique des composés antiferromagnétiques  $M_2O_2$  ( $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ )**

Fayçal Allouti

► **To cite this version:**

Fayçal Allouti. Chemins réactionnels conduisant à la formation des oxydes des métaux de transition 3dn ( $n > 5$ ): structure électronique des composés antiferromagnétiques  $M_2O_2$  ( $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ). Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006. Français. NNT : . tel-00126690v2

**HAL Id: tel-00126690**

**<https://theses.hal.science/tel-00126690v2>**

Submitted on 17 Oct 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LABORATOIRE DE DYNAMIQUE, INTERACTIONS ET RÉACTIVITÉ, UMR 7075  
THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

École Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre

Spécialité  
Chimie Informatique et Théorique

Présentée par  
FAYÇAL ALLOUTI

Pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**Chemins réactionnels conduisant à la formation des oxydes des  
métaux de transition  $3d^n$  ( $n \geq 5$ ): Structure électronique des  
composés antiferromagnétiques  $M_2O_2$   
( $M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ )**

Soutenue le 6 Juillet 2006 devant le jury composé de :

|                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| M. Bernard SILVI,    | président,          |
| M. Henry CHERMETTE,  | rapporteur,         |
| M. Claude DAUL,      | rapporteur,         |
| M. Carlo ADAMO,      | examineur,          |
| M. Laurent MANCERON, | examineur,          |
| M. Esmail ALIKHANI,  | directeur de thèse, |

# Remerciements

Je remercie Nelly Lacombe et Philippe Colombari, successivement directeurs, de m'avoir accueilli au laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité pour effectuer ma thèse dans les meilleures conditions et de m'avoir fait confiance en m'envoyant représenter le laboratoire à divers congrès.

Je souhaite vivement remercier Esmail Alikhani, qui m'a proposé ce sujet de thèse et qui m'a encadré pendant ces trois années, pour sa constante disponibilité et pour sa patience. Je remercie Laurent Manceron avec qui j'ai effectué la partie expérimentale de mon travail de thèse, pour son enthousiasme communicatif et pour sa gentillesse. Je remercie également Peter Reinhardt pour sa persévérance dans notre tentative ambitieuse de décrire  $\text{Co}_2\text{O}_2$  avec des méthodes multi-déterminantes.

Je remercie également Messieurs Henry Chermette et Claude Daul d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi que Messieurs Carlo Adamo, Bernard Silvi et Laurent Manceron d'avoir montré de l'intérêt pour mon travail en faisant partie de mon jury.

Je tiens à adresser ma gratitude à l'ensemble des membres du LADIR pour la chaleureuse ambiance qui règne dans ce laboratoire.

Enfin, mes plus sincères remerciements vont à ma famille, à mes amis qui m'ont soutenu tout le long de ma thèse, et avant tout à Sophie...

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Remerciements</b>   | <b>2</b>  |
| <b>Table des matières</b>                                      | <b>7</b>  |
| <b>Introduction Générale</b>                                   | <b>8</b>  |
| Bibliographie . . . . .  | 11        |
| <b>1 Généralités</b>   | <b>12</b> |
| 1.1 La fonction d'onde, un problème électronique . . . . .     | 12        |
| 1.1.1 L'équation de Schrödinger . . . . .                      | 12        |
| 1.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .            | 14        |
| 1.1.3 Le principe d'exclusion de Pauli . . . . .               | 16        |
| 1.1.4 Le déterminant de Slater . . . . .                       | 17        |
| 1.1.4.1 Les orbitales moléculaires. . . . .                    | 17        |
| 1.1.4.2 Écrire une fonction d'onde polyélectronique . . . . .  | 19        |
| 1.1.5 Le principe variationnel . . . . .                       | 21        |
| 1.1.6 La méthode Hartree-Fock . . . . .                        | 23        |
| 1.1.6.1 Principe général . . . . .                             | 23        |
| 1.1.6.2 Les formalismes RHF, UHF, ROHF . . . . .               | 25        |
| 1.1.7 Les méthodes Post Hartree-Fock . . . . .                 | 27        |
| 1.1.7.1 Les méthodes perturbatives . . . . .                   | 28        |
| 1.1.7.2 Les méthodes d'interaction de configurations . . . . . | 30        |
| Principe Général . . . . .                                     | 30        |

|   |    |
|---|----|
| Méthodes MCSCF/MRCI . . . . .   | 31 |
| 1.1.7.3 La méthode <i>Coupled-Cluster</i> . . . . .                             | 32 |
| 1.1.7.4 Les méthodes SAC et SAC-CI . . . . .                                    | 33 |
| 1.2 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .                      | 34 |
| 1.2.1 Définitions essentielles . . . . .  | 35 |
| 1.2.1.1 La densité électronique . . . . .                                       | 35 |
| 1.2.1.2 Les fonctions de trou . . . . .   | 36 |
| 1.2.1.3 La fonctionnelle . . . . .  | 36 |
| 1.2.2 Les premiers usages de la fonction $\rho$ . . . . .                       | 37 |
| 1.2.2.1 Le modèle de Thomas-Fermi . . . . .                                     | 37 |
| 1.2.2.2 Le modèle de Slater . . . . .   | 38 |
| 1.2.3 Les théorèmes fondateurs de la DFT . . . . .                              | 39 |
| 1.2.3.1 Hohenberg et Kohn : les fondements de la théorie . . . . .              | 39 |
| 1.2.3.2 Kohn et Sham : la technique de résolution . . . . .                     | 41 |
| 1.2.4 Les grandes familles de fonctionnelles . . . . .                          | 44 |
| 1.2.4.1 L'approximation locale . . . . .  | 44 |
| 1.2.4.2 Les corrections non-locales . . . . .                                   | 45 |
| 1.2.4.3 Les fonctionnelles hybrides . . . . .                                   | 48 |
| 1.2.5 La <i>self-interaction</i> . . . . .                                      | 50 |
| 1.2.6 La DFT et les états excités . . . . .                                     | 52 |
| 1.3 Brefs rappels sur les calculs relativistes . . . . .                        | 54 |
| 1.4 Vers une vision plus « chimique » du problème . . . . .                     | 55 |
| 1.4.1 L'analyse NBO ( <i>Natural Bond Orbital</i> ) . . . . .                   | 55 |
| 1.4.2 La topologie de la densité électronique . . . . .                         | 57 |
| 1.4.2.1 Quelques notions de topologie appliquées à $\rho(\mathbf{r})$ . . . . . | 57 |
| 1.4.2.2 Propriétés topologiques de la fonction densité . . . . .                | 58 |
| 1.4.3 La topologie de la fonction ELF . . . . .                                 | 59 |
| 1.4.3.1 Description de la fonction ELF . . . . .                                | 59 |
| 1.4.3.2 La structure par la topologie de la fonction ELF . . . . .              | 60 |
| 1.5 Dispositif expérimental et notions de spectroscopie . . . . .               | 61 |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 1.5.1    | Les vibrations Moléculaires . . . . .                              | 61        |
| 1.5.1.1  | Les diatomiques . . . . .  | 62        |
| 1.5.1.2  | Les vibrations des molécules polyatomiques . . . . .               | 64        |
| 1.5.2    | Transitions Électroniques. Règles de Sélection . . . . .           | 66        |
| 1.5.2.1  | Les règles de sélection pour les molécules diatomiques . . . . .   | 66        |
| 1.5.2.2  | Les règles de sélection pour les molécules polyatomiques . . . . . | 66        |
| 1.5.3    | Spectroscopie en matrice de gaz rare . . . . .                     | 67        |
| 1.5.3.1  | La formation de l'échantillon . . . . .                            | 67        |
| 1.5.3.2  | Procédures pour des informations complémentaires . . . . .         | 69        |
|          | Effets de concentration. . . . .                                   | 69        |
|          | Effets de recuit. . . . .  | 69        |
|          | Effets d'irradiation. . . . .                                      | 70        |
|          | Effets isotopiques. . . . .  | 70        |
|          | Bibliographie . . . . .  | 74        |
| <b>2</b> | <b>Étude de l'interaction nickel + dioxygène.</b>                  | <b>75</b> |
| 2.1      | État des connaissances . . . . .                                   | 76        |
| 2.1.1    | Les Monoxydes . . . . .  | 76        |
| 2.1.1.1  | Considérations Orbitales . . . . .                                 | 76        |
| 2.1.1.2  | Calculs post-Hartree-Fock . . . . .                                | 78        |
| 2.1.1.3  | calculs DFT . . . . .  | 81        |
| 2.1.2    | Les Dioxydes . . . . .   | 82        |
| 2.2      | L'étude de la réaction nickel-dioxygène . . . . .                  | 83        |
| 2.2.1    | Position du problème. . . . .                                      | 83        |
| 2.2.2    | Observations expérimentales. . . . .                               | 86        |
| 2.2.3    | Modélisation théorique . . . . .                                   | 95        |
| 2.2.3.1  | Études préliminaires. . . . .                                      | 95        |
| 2.2.3.2  | Les points stationnaires. . . . .                                  | 97        |
| 2.2.3.3  | Chemin Thermique . . . . .   | 100       |
| 2.2.3.4  | Les chemins d'insertion : processus photochimique. . . . .         | 102       |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 2.2.3.5  | Les états électroniques de basse énergie de ONiO . . . . .                     | 104        |
|          | Bibliographie . . . . .  | 108        |
| <b>3</b> | <b>Les oxydes de type <math>M_2O_2</math></b>                                  | <b>109</b> |
| 3.1      | Problème de « Symmetry dilemma » . . . . .                                     | 109        |
| 3.2      | UDFT-BS et systèmes biradicalaires antiferromagnétiques . . . . .              | 112        |
| 3.2.1    | Approche UDFT-BS : cas du dimère $Ni_2$ . . . . .                              | 113        |
| 3.2.2    | Approche UDFT-BS : généralisation . . . . .                                    | 115        |
| 3.2.3    | Remarques concernant la méthode UDFT-BS : . . . . .                            | 117        |
| 3.3      | Tests de validation . . . . .  | 118        |
| 3.3.1    | Cas de $Fe_2S_2$ . . . . .   | 118        |
| 3.3.2    | Antiferromagnétique d'échange et de superéchange . . . . .                     | 120        |
| 3.4      | Le cas du dioxyde de dinickel : $Ni_2O_2$ . . . . .                            | 125        |
| 3.4.1    | Étude expérimentale de $Ni_2O_2$ : spectre IR en matrice de gaz rare . . . . . | 125        |
| 3.4.2    | Étude théorique de $Ni_2O_2$ . . . . .   | 134        |
| 3.4.2.1  | Structure électronique . . . . .   | 134        |
| 3.4.2.2  | Analyse vibrationnelle . . . . .   | 141        |
| 3.4.2.3  | Liaison chimique . . . . .   | 150        |
|          | Analyse NBO . . . . .  | 150        |
|          | Analyse AIM . . . . .  | 152        |
|          | Analyse ELF . . . . .  | 153        |
| 3.4.2.4  | Procédure d'analyse : mini-conclusion . . . . .                                | 156        |
| 3.5      | Cas de $M_2O_2$ avec $M = Cr, Mn$ et $Fe$ . . . . .                            | 156        |
| 3.5.1    | Structure électronique de $M_2O_2$ . . . . .                                   | 159        |
| 3.5.2    | Comparaison avec les données expérimentales . . . . .                          | 160        |
| 3.5.3    | Analyse vibrationnelle de $M_2O_2$ . . . . .                                   | 165        |
| 3.5.4    | Liaison chimique au sein de $M_2O_2$ ( ${}^{(1)}A_g$ ) . . . . .               | 167        |
| 3.6      | Réaction de $Cu_2 + O_2$ . . . . .   | 168        |
| 3.6.1    | Comment mettre d'accord l'analyse théorique avec l'expérience? . . . . .       | 169        |
| 3.6.1.1  | Singulet antiferromagnétique : contamination de spin . . . . .                 | 170        |

|         |   |            |
|---------|---|------------|
| 3.6.1.2 | Étude énergétique : état fondamental de $Cu_2O_2$ . . . . .         | 171        |
| 3.6.1.3 | Singularité de $Cu_2O_2$ . . . . .                                  | 173        |
| 3.6.1.4 | Étude du spectre de photoélectrons de $Cu_2O_2$ . . . . .           | 174        |
| 3.6.2   | Analyse topologique de la liaison chimique . . . . .                | 176        |
| 3.7     | Le dioxyde de dicobalt $Co_2O_2$ : un problème non résolu . . . . . | 180        |
| 3.7.1   | Calculs MCSCF et MRCI. . . . .                                      | 181        |
| 3.7.2   | calculs DFT-Broken Symmetry. . . . .                                | 186        |
| 3.7.2.1 | Structure électronique . . . . .                                    | 186        |
| 3.7.2.2 | Comparaison avec les données expérimentales . . . . .               | 188        |
| 3.8     | Conclusion . . . . .  | 189        |
|         | Bibliographie . . . . .   | 194        |
|         | <b>Conclusions générales et perspectives</b> . . . . .              | <b>195</b> |
|         | <b>A Élimination de la contamination de spin</b> . . . . .          | <b>200</b> |
|         | Bibliographie . . . . .   | 204        |
|         | <b>Table des figures</b> . . . . .                                  | <b>209</b> |
|         | <b>Liste des tableaux</b> . . . . .                                 | <b>212</b> |

# Introduction Générale

L'objet de ce mémoire est l'étude, à l'échelle moléculaire, d'oxydes des métaux de transition, de leur formation et de leurs propriétés. Ces travaux sont motivés par deux types de besoins.

D'une part, les réactions des métaux de transitions sont d'un grand intérêt du fait de leurs nombreuses applications dans des procédés industriels et de synthèse. Leurs propriétés électroniques ou magnétiques exceptionnelles sont exploitées dans des domaines allant de la supraconduction à la catalyse. Depuis peu, on utilise les propriétés d'oxydes de cobalt supportés pour concevoir des détecteurs de gaz, en exploitant la variation de leur conductivité lorsqu'ils fixent une petite molécule ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) [1]. Dans le domaine de la catalyse, les métaux de transition ont un rôle très important parce qu'ils accélèrent des réactions chimiques en rendant accessibles des chemins, souvent interdits par symétrie, dont l'énergie d'activation est plus basse. Les métaux de transition ont une électronégativité intermédiaire entre celle des métaux alcalins électropositifs et celles des non-métaux très électronégatifs de la partie droite du tableau périodique. Ceci implique que les liaisons métal–ligand ont des caractères ioniques et covalents variables. Leur facilité à recevoir ou à donner des électrons a des conséquences sur la polarité de ces interactions, mais également sur la valence des centres métalliques dans les molécules ainsi que sur les géométries de ces dernières. On rencontre des degrés d'oxydation variés pour les centres métalliques en fonction de leurs ligands. Leurs propriétés catalytiques dépendent grandement de leur état d'oxydation. Par exemple, dans la chimie du vivant, beaucoup de réactions sont catalysées par des métallo-enzymes dans lesquelles le centre métallique est activé par son environnement [2].

Cependant, l'efficacité des composés contenant ces centres métalliques a été mise en évidence de façon plutôt empirique et leur fonctionnement n'est pas encore connu très précisément. L'amélioration des catalyseurs existants fait partie des défis les plus importants de la chimie

moderne [3] et ne peut se faire que par une connaissance détaillée des mécanismes mis en jeu à l'échelle moléculaire. L'étude d'oxydes de métaux de transitions isolés, que ce soit dans les modèles théoriques ou par des procédés expérimentaux, nous permet d'avoir une vision détaillée sur le plan thermodynamique et cinétique, des processus de formation et de rupture des liaisons au niveau strictement moléculaire (pour une vue d'ensemble, voir l'article de Böhme et Schwarz [4]).

L'étude de certains composés impliquant des métaux de transitions rencontrent toutefois des difficultés. La cause principale est le très grand nombre d'états électroniques excités de basse énergie qui caractérise ces systèmes. A titre indicatif, l'activation de  $\text{H}_2$  par le cation  $\text{Sc}^+$  n'a pu être bien décrite qu'en considérant 65 états électroniques [5, 6]. Donc, en plus de l'intérêt de leurs applications, la seconde motivation pour étudier des oxydes de métaux de transition sous forme moléculaire, est que ces systèmes, malgré la simplicité de leurs structures géométriques, constituent un défi pour les sciences fondamentales tant sur le plan expérimental que théorique. L'étude de petits agrégats constituant des modèles des interactions qui peuvent avoir lieu par exemple à la surface des catalyseurs hétérogènes se développent de plus en plus.

Les données spectroscopiques fiables sur les petits agrégats contenant des métaux de transition sont peu nombreuses.

Ces systèmes sont caractérisés par des états électroniques très proches les uns des autres du fait des positions énergétiques des niveaux atomiques  $s$  et  $d$  des métaux de transition. Ceci explique les difficultés rencontrées par les expérimentateurs pour les étudier. De plus, ces espèces qui constituent des intermédiaires réactionnels dans les processus que l'on cherche à connaître sont souvent difficiles à stabiliser en phase gazeuse et donc à observer. Ces obstacles sont la cause du peu de données expérimentales pour ces systèmes. La technique d'isolation en matrice de gaz rare, que nous avons utilisé dans ce travail de thèse, a été élaborée par Pimentel *et al.* [7]. Elle permet de « figer » des molécules instables dans des conditions normales dans un cristal de gaz rare à une température très basse (de l'ordre de quelques  $K$ ), et ainsi en faire une étude spectroscopique.

Du côté des calculs de chimie quantique, les oxydes des métaux de transition, de par leurs spécificités électroniques, sont des sujets difficiles. En effet, il est nécessaire d'utiliser des méthodes qui décrivent correctement la corrélation électronique. Si les méthodes post- $HF$  les plus performantes peuvent répondre aux demandes de la communauté scientifique, elles doivent être

utilisées avec des bases d'orbitales suffisamment conséquentes. Ceci requiert des moyens de calcul souvent prohibitifs. Les méthodes *DFT* sont une bonne alternative puisque, pour certains systèmes, elles donnent des résultats corrects avec des besoins en ressources informatiques tout à fait abordables. Les détracteurs de la *DFT* lui reprochent d'être hasardeuse puisque, contrairement aux résultats des méthodes post-*HF* qui, par définition, sont meilleurs lorsque l'on augmente la base ou lorsque l'on tend vers l'interaction de configuration complète, une méthode de calcul *DFT* peut être adaptée à un système et donner des résultats totalement aberrants pour un autre. Il est donc nécessaire, pour s'assurer de l'adéquation d'une fonctionnelle à l'étude d'une espèce donnée, de comparer les résultats aux données expérimentales disponibles. On peut alors, après que la méthode de calcul utilisée soit validée, compléter les connaissances sur l'espèce en question en analysant, par exemple, la nature de la liaison chimique ou sa réactivité en construisant des surfaces d'énergie potentielle. Il est donc nécessaire dans cette optique d'avoir un ensemble suffisant de données expérimentales, pour nous orienter dans l'établissement d'une stratégie de calcul *DFT* pertinente.

C'est la démarche que nous avons adoptée tout le long de cette thèse. Après avoir présenté les notions de chimie quantique et de spectroscopie nécessaires à l'appréciation de ce travail, nous proposons une étude des oxydes de métaux de transition avec, comme point de départ, les observations expérimentales que nous avons effectuées en cocondensant du nickel atomique avec du dioxygène moléculaire. Dans une première partie, l'étude de la réaction  $\text{Ni} + \text{O}_2$ , permettra de présenter un exemple simple pour lequel nous choisissons une fonctionnelle de la densité qui reproduit le mieux nos observations en vue de construire des surfaces de potentiel et de tirer des conclusions sur la réactivité du système. Ensuite, nous proposerons, dans le cadre de l'étude du composé antiferromagnétique  $\text{Ni}_2\text{O}_2$ , une stratégie de calcul utilisant le formalisme « *Broken Symmetry* » et dans laquelle la proportion d'échange *HF* dans les fonctionnelles hybrides joue un rôle important. Enfin, nous verrons comment cette technique peut s'étendre à la majorité des composés  $\text{M}_2\text{O}_2$  avec M allant du chrome au cuivre.

# Bibliographie

- [1] J. Wöllenstein, M. Burgmair, G. Plescher, J. Sulima, T. Hildenbrand, H. Böttner et I. Eisele, *Sensors and Actuators B*, vol. 93, 442, 2003.
- [2] L. Que, Jr. et Y. Watanabe, *Science*, vol. 292, 651, 2001.
- [3] *Opportunities in Chemistry*, National Academy Press, Washinton, DC, 1985.
- [4] D. K. Böhme et H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, 2336, 2005.
- [5] H. Schwarz, *Int. J. Mass. Spec.*, vol. 237, 75, 2004.
- [6] A. K. Rappé et T. H. Upton, *J. Chem. Phys.*, vol. 85, 4400, 1986.
- [7] E. Whittle, D. A. Dows et G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 22, 1943, 1954.

# Chapitre 1

## Généralités

L'étude de la réactivité des oxydes des métaux de transition, telle qu'elle a été réalisée dans le cadre de ma thèse, comportait un volet expérimental et un volet théorique. Alors qu'il arrive parfois d'opposer ces deux aspects, nous avons essayé le plus possible de les rendre complémentaires. Cette démarche est facilitée par la nature de la technique d'isolation en matrices de gaz rares. Le piégeage des espèces étudiées dans un cristal avec lequel les interactions sont très faibles, en première approximation, permet une comparaison avec les prédictions théoriques avec le moins de perturbations possibles. J'exposerai dans un premier temps les méthodes de chimie quantique utilisées dans ce travail, et ensuite je présenterai la méthode expérimentale d'isolation en matrice de gaz rare et la spectroscopie d'absorption que l'on peut lui associer.

### 1.1 La fonction d'onde, un problème électronique

#### 1.1.1 L'équation de Schrödinger

Obtenir des prédictions pour des observables à partir de calculs *ab initio* passe par la détermination de la fonction d'onde du système étudié. Les concepts de la chimie quantique sont issus de la physique quantique appliquée aux systèmes moléculaires. Le but est de décrire un système composé de  $M$  noyaux et  $N$  électrons par une fonction de leurs coordonnées : la fonction d'onde.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (1.1)$$

Chaque coordonnée nucléaire  $\mathbf{R}_A$  ou électronique  $\mathbf{x}_i$  est, pour chaque particule, l'ensemble de ses coordonnées de position dans l'espace  $\mathbb{R}^3$  auxquelles on ajoute une coordonnée dite de spin  $\sigma$ , pour décrire entièrement chaque particule. A l'échelle moléculaire, la physique ne répond plus aux lois de la mécanique newtonienne, et on doit utiliser les règles de la physique quantique. Les grandeurs physiques observables sont obtenues à l'aide d'opérateurs que l'on applique à la fonction d'onde. Cette dernière, par définition, décrit entièrement un système de particules dans un état donné. Elle est solution de l'équation de Schrödinger pour ce système :

$$\hat{H}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E_i\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (1.2)$$

La fonction d'onde en elle même n'a pas de signification physique, mais elle définit entièrement le système dans un état donné. On peut en déduire toutes les grandeurs intrinsèques du système étudié. L'équation de Schrödinger est une équation aux valeurs propres de l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$ . Pour un système moléculaire à M noyaux et N électrons il s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.3)$$

$Z_p$  et  $M_p$  sont respectivement la charge nucléaire et la masse du noyau  $p$ ,  $r_{pq}$  la distance entre les particules  $p$  et  $q$ . C'est une écriture plus compacte de  $|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q|$ . Enfin,  $\nabla_p^2$  correspond à l'opérateur laplacien associé à la particule  $p$  défini en coordonnées cartésiennes comme :

$$\nabla_p^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_p^2} \quad (1.4)$$

Les deux premiers termes de l'équation (1.3) correspondent respectivement à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les trois derniers sont l'ensemble des interactions coulombiennes pour chaque couple de particules : électron-noyau, électron-électron, noyau-noyau. L'hamiltonien est donc une somme d'opérateurs de différents types. Dans les termes coulombiens, on reconnaît

l'expression classique en fonction des charges et de l'inverse de leur distance. Par contre, les opérateurs d'énergie cinétique ne ressemblent pas à leur équivalent classique. Ils viennent en fait de l'expression de l'impulsion d'une particule en physique quantique ( $p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ ). L'absence de constante fondamentale de la physique ou de grandeurs comme la masse des électrons dans cette expression est due à l'utilisation d'unités atomiques. Elles ont été choisies pour que la majorité des grandeurs soient égales à 1 (*cf.* tableau 1.1).

| Grandeurs | Unité Atomique                           | Valeur en unité SI           | Symbole         |
|-----------|--|------------------------------|-----------------|
| masse     | masse de l'électron au repos             | $9,1094 \times 10^{-31} kg$  | $m_e$           |
| charge    | charge élémentaire                       | $1,6022 \times 10^{-19} C$   | e               |
| action    | constante de Planck réduite              | $1,0546 \times 10^{-34} J.s$ | $\hbar$         |
| longueur  | $\frac{4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} \hbar^2$ | $5,2918 \times 10^{-11} m$   | $a_0$ (bohr)    |
| énergie   | $\frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$              | $4,3597 \times 10^{-18} J$   | $E_h$ (hartree) |

TAB. 1.1 – Unités Atomiques

En unités atomiques, l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène par exemple est 0,5 hartree.

### 1.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'opérateur hamiltonien tel qu'il est donné par l'expression (1.3) est la forme stationnaire, non relativiste, de l'opérateur d'énergie exacte d'un système moléculaire. On ne peut résoudre l'équation de Schrödinger avec un hamiltonien exact, sauf dans le cas des atomes hydrogénoïdes. Cette difficulté est due aux termes croisés dans les doubles sommes. On se content donc d'approcher le mieux que l'on peut la solution exacte. L'équation de Schrödinger peut être simplifiée, par le biais de certaines approximations. La première, et la plus célèbre, est l'approximation de *Born-Oppenheimer*. On considère que la masse des noyaux est très grande par rapport à celle des électrons. Le plus léger des noyaux, celui d'hydrogène a une masse approximativement 1800 fois plus grande que celle d'un électron. On peut alors considérer que les électrons dans la molécule évoluent dans le champs de noyaux fixes. Le terme d'énergie cinétique nucléaire peut alors être négligé, et le terme d'interaction coulombienne entre noyaux considéré comme constant. L'opé-

rateur hamiltonien se sépare ainsi en une partie électronique et une constante qui correspond directement à l'énergie des noyaux.

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{elec} + E_{nuc} \quad (1.5)$$

avec

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.6)$$

L'énergie totale est la somme

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (1.7)$$

avec  $E_{elec}$  l'énergie électronique valeur propre de l'hamiltonien électronique  $\hat{H}_{elec}$ .  $\Psi_{elec}$  est la fonction d'onde électronique fonction propre de  $\hat{H}_{elec}$ . Dans son expression, l'ensemble  $\{\mathbf{R}_A\}$  des coordonnées nucléaires est un jeu de paramètres. On calcule donc une fonction d'onde, et une énergie associée, en fonction de la position des noyaux. La connaissance partielle de  $E_{tot}(\{\mathbf{R}_A\})$ , aussi appelée surface d'énergie potentielle, permet d'obtenir un grand nombre d'informations sur la molécule, telles que les structures d'équilibre et les modes et fréquences de vibration.

La résolution de l'équation de Schrödinger peut donc se limiter au problème électronique. Pour simplifier l'écriture on considérera implicitement que les grandeurs sont relatives aux électrons, sauf indication contraire. Pour l'instant, la fonction d'onde d'un système d'électrons dans un champ de noyaux semble juste utile par la valeur de l'énergie du système qu'elle nous permet de connaître. Elle n'a effectivement aucune signification physique en elle-même, mais son carré est directement lié à la distribution de la densité électronique. Ainsi,

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.8)$$

représente la probabilité de trouver simultanément les électrons 1, 2, ..., N dans les éléments de volumes  $d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$ .

Les principes de résolution de l'équation sont plus ou moins les mêmes quel que soit ce qu'on appelle le niveau de calcul. On fait, en général, des approximations qui rendent le calcul faisable, et on utilise certains procédés pour corriger les erreurs dues à ces approximations. Pour résoudre ce genre d'équation, on doit d'abord décider de la forme générale de la fonction d'onde. A cette étape déjà, on fait des approximations. Nous allons voir maintenant, quelles sont les caractéristiques d'une fonction d'onde polyélectronique.

### 1.1.3 Le principe d'exclusion de Pauli

Il a été dit plus haut que l'ensemble des coordonnées  $\{\mathbf{x}_i\}$  comprend les coordonnées spatiales, mais aussi une coordonnée de spin. Cette grandeur exclusivement quantique peut être associée à un mouvement de rotation intrinsèque à l'électron. Pour un seul électron, l'opérateur de spin  $\hat{s}$  n'accepte que deux valeurs propres :  $+1/2$  et  $-1/2$ . On fait souvent le raccourci d'appeler ces valeurs propres le spin de l'électron. Les fonctions propres de spin associées sont appelées respectivement  $\alpha$  et  $\beta$ . La notion de spin n'apparaît pas dans l'opérateur hamiltonien, il n'est donc pas suffisant d'ajouter cette coordonnée de spin à la fonction d'onde. Pour l'instant, nous n'avons pas précisé la forme de la fonction d'onde d'un système d'électrons. C'est une fonction des coordonnées d'espace et de spin des électrons. Elle est aussi fonction propre de l'opérateur hamiltonien électronique. Ce dernier critère, bien que d'une importance capitale, n'est pas suffisant. La fonction d'onde d'un système multi-électronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1.9)$$

Cette propriété découle du principe d'indiscernabilité des électrons appliqué à l'équation (1.8). La probabilité de trouver le système électronique dans une configuration donnée reste inchangée si on intervertit les coordonnées spatiales et de spin de deux électrons.

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 = |\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 \quad (1.10)$$

La fonction d'onde est donc, soit symétrique (et on parle en physique des particules de système de bosons), soit antisymétrique (pour un système de fermions) par rapport à cette permutation. Les bosons sont des particules à spins entiers. Certains noyaux en font partie. Les fermions ont des spins demi-entiers, et les électrons en font partie. Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde polyélectronique, est la forme la plus générale du principe d'exclusion de Pauli. La conséquence la plus importante est qu'on interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1.11)$$

Cette égalité n'est possible que si  $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) = 0$ . La fonction d'onde doit donc avoir une forme particulière qui tient compte de cette propriété. La forme la plus utilisée est celle du déterminant de Slater. Nous allons voir que les propriétés d'un déterminant sont exactement celles recherchées pour écrire une fonction d'onde polyélectronique.

#### 1.1.4 Le déterminant de Slater

L'utilisation de l'algèbre linéaire est présente à différents niveaux en physique quantique. Il a déjà été fait mention d'opérateurs, de valeurs et de fonctions propres. On essaiera néanmoins de limiter le plus possible les détails mathématiques. Nous avons vu, qu'il est impossible de résoudre exactement l'équation de Schrödinger pour un système à plus d'un électron, et qu'il est nécessaire de faire un certain nombre d'approximations. On fait en général toujours l'approximation orbitale. Son principe est d'écrire la fonction d'onde polyélectronique à l'aide de fonctions d'onde monoélectroniques que l'on appelle *orbitales moléculaires*.

##### 1.1.4.1 Les orbitales moléculaires.

Elles ont certaines propriétés que l'on va décrire brièvement. Ce sont d'abord des fonctions électroniques d'espace. En d'autres termes, elle ne dépendent que des coordonnées d'espace, le vecteur position  $\mathbf{r}_i$ . Rappelons que pour un atome  $i$ , l'ensemble des coordonnées de  $\mathbf{x}_i$  est l'union

des composantes du vecteur position  $\mathbf{r}_i$  et de la coordonnée de spin qu'on note souvent  $\sigma_i$ . Comme la fonction d'onde globale, l'orbitale moléculaire  $\psi_i(\mathbf{r})$  n'a pas de signification physique mais  $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$  est la probabilité de présence de l'électron dans élément de volume  $d\mathbf{r}$  centré sur  $\mathbf{r}$ . Les orbitales moléculaires sont toujours normées de sorte que la probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace soit toujours 1. En général, pour décrire un système polyélectronique, l'ensemble d'orbitales moléculaires est également orthogonal. On va régulièrement utiliser une terminologie vectorielle sur des fonctions. Au même titre qu'un ensemble de vecteurs  $\{\mathbf{v}_i\}$  est orthonormé si tous les vecteurs vérifient  $\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_j = \delta_{ij}$ <sup>1</sup>, on peut définir la même propriété pour un ensemble de fonctions. Le produit scalaire de deux orbitales est défini comme :

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

C'est la forme la plus générale. La forme conjuguée vient du fait qu'*a priori* la fonction d'onde peut être complexe. Par commodité et aussi pour faciliter toutes les manœuvres algébriques avec des matrices, on utilise les notations de Dirac. Ces notation sont communément appelées *bra* pour le vecteur  $\langle |$  et *ket* pour  $| \rangle$ . À chaque fonction  $a(\mathbf{x})$ , est associé un vecteur noté  $|a\rangle$ . Le vecteur  $\langle a|$  correspond à  $a^*(\mathbf{x})$ . Si on considère  $|a\rangle$  comme une matrice colonne,  $\langle a|$  en est la matrice adjointe, donc une matrice ligne avec les éléments de matrice conjugués. On a donc :

$$\langle a||b\rangle \equiv \langle a|b\rangle = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & \dots & a_N^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_N \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^N a_i^* b_i \quad (1.13)$$

Le produit scalaire est défini naturellement en passant à la somme continue.

$$\int d\mathbf{x} a^*(\mathbf{x})b(\mathbf{x}) = \langle a|b\rangle \quad (1.14)$$

Cette façon d'écrire permet aussi d'utiliser des matrices d'opérateurs pour lesquelles on peut

---

1.  $\delta_{ij}$ , symbole de Kronecker, vaut 1 quand  $i=j$  et 0 dans tout les autres cas.

transposer les propriétés des structures algébriques telles que l'existence d'un élément neutre, les morphismes et les propriétés de commutativité.

De façon générale, on considère que si l'ensemble des orbitales moléculaires est infini, on peut développer n'importe quelle fonction en combinaison linéaire d'éléments de  $\{\psi_i\}$  :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

Pour définir entièrement un électron, on a vu qu'il fallait décrire aussi son état de spin. Pour un seul électron, l'espace des fonctions de spin, comporte seulement deux éléments, qui correspondent aux deux états de spin possibles pour un électron. Ce sont les fonctions  $\alpha(\sigma)$  et  $\beta(\sigma)$ . Pour chaque orbitale moléculaire on définit deux spin-orbitales  $\chi(\mathbf{x})$  qui contiennent toutes les informations pour un seul électron :

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \\ \text{ou} \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\sigma) \end{cases} \quad (1.16)$$

Si l'ensemble des orbitales est orthonormé, les spin-orbitales le sont aussi :

$$\int d\mathbf{r} \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x}) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.17)$$

#### 1.1.4.2 Écrire une fonction d'onde polyélectronique

Une fois les fonctions monoélectroniques définies, il est nécessaire de savoir comment les agencer pour créer une fonction polyélectronique. Le produit de Hartree consiste à considérer la fonction polyélectronique  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  comme le produit des spin-orbitales :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \dots \chi_k(\mathbf{x}_N) \quad (1.18)$$

L'électron 1 est décrit par la spin-orbitales  $\chi_i$ , l'électron 2 par  $\chi_j$  etc. Il s'agit d'une fonction d'onde simple, qui décrit assez bien un système où l'on néglige les interactions électron-électron. En effet, dans le carré de la fonction d'onde :

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N = |\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 \dots |\chi_k(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N \quad (1.19)$$

on voit dans (1.19) que la probabilité de présence de chaque électron est indépendante de celle des autres. Cette représentation de la fonction d'onde polyélectronique présente principalement deux défauts. D'abord, elle ne tient pas compte de l'indiscernabilité des électrons. D'autre part, le principe d'exclusion de Pauli n'est pas respecté. Nous allons voir qu'il en est autrement des déterminants de Slater.

Pour un cas simple à deux électrons, si on écrit la fonction d'onde polyélectronique sous la forme :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_2)) \quad (1.20)$$

on a une fonction d'onde dans laquelle on tient compte des deux possibilités pour chaque électron, et avec les même poids. De plus,  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  est antisymétrique par rapport à la permutation de  $\mathbf{x}_1$  et  $\mathbf{x}_2$ . Le facteur  $1/\sqrt{2}$  assure que  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  est bien normée. L'expression (1.20) peut être écrite sous la forme d'un déterminant :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (1.21)$$

que l'on généralise pour un système à  $N$  électron en :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.22)$$

Cette façon d'écrire la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater est très astucieuse. On tient implicitement compte de toutes les permutations possibles pour les électrons et les spin-orbitales. D'autre part, les propriétés d'un déterminant sont exactement celles que l'on recherche pour être en adéquation avec le principe d'exclusion de Pauli. Si on permute deux lignes ou deux colonnes, un déterminant change de signe. Permuter deux lignes revient à changer les coordonnées de spin et d'espace de deux électrons. On a donc la propriété d'antisymétrie par

rapport à cet échange. De plus, un déterminant avec deux lignes ou deux colonnes identiques est nul. Si une spin-orbitale est occupée deux fois, deux colonnes seront identiques, ce qui annule la fonction d'onde. On peut aussi trouver les écritures simplifiées suivantes :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \begin{cases} |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \dots \chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle & \text{en ne gardant que les éléments diagonaux.} \\ \text{ou} \\ |\chi_i\chi_j \dots \chi_k\rangle & \text{où l'ordre des électrons est implicite.} \end{cases} \quad (1.23)$$

De cette façon, on inclut un effet dit d'échange dans la fonction d'onde. Autrement dit, le mouvement des électrons de même spin est corrélé. La corrélation des électrons est le phénomène qui rend l'équation de Schrödinger impossible à résoudre de façon exacte. Elle apparaît dans le terme en  $1/r_{ij}$  de l'opérateur hamiltonien. Le mouvement d'un électron  $i$  subit l'interaction coulombienne avec tous les autres électrons, et chaque autre électron est influencé entre autres par l'électron  $i$ . Le déterminant de Slater ne permet de tenir compte que de la corrélation des électrons de spins parallèles. Il est courant de qualifier une fonction d'onde composée d'un seul déterminant de Slater de fonction non corrélée, parce que le mouvement des électrons de spins antiparallèles n'est pas corrélé.

Une fois que l'on a défini une forme pour la fonction d'onde, il existe des méthodes approchées de résolution de l'équation de Schrödinger. La plupart utilise un principe fondamentale de la chimie quantique : le principe variationnel.

### 1.1.5 Le principe variationnel

Dans le cas idéal, un système moléculaire pour lequel on définit un opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  exact, admet plusieurs fonctions propres avec comme valeurs propres les énergies des différents états électroniques de la molécule. L'énergie la plus basse  $E_0$ , correspond à l'état fondamental de la molécule dont la fonction d'onde est  $\Psi_0$ .

$$\hat{H}|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \quad (1.24)$$

En pratique, on ne connaît pas cette fonction d'onde et, si on impose une forme particulière comme par exemple un déterminant de Slater, il n'est pas certain qu'on puisse jamais trouver

cette fonction propre. Il existe néanmoins une façon de s'approcher de cette fonction exacte. De façon générale, on définit pour chaque grandeur mesurable  $O$  un opérateur que l'on nommerait  $\hat{O}$ . La valeur moyenne de  $O$  pour un système décrit par la fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  est :

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle_{\Psi} &= \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{O} \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (1.25)$$

En d'autre terme, l'image de  $|\Psi\rangle$  quand on lui a appliqué l'opérateur  $\hat{O}$  est projetée sur  $|\Psi\rangle$ . Dans le cas particulier où  $|\Psi\rangle$  est fonction propre de  $\hat{O}$ , la valeur moyenne de  $O$  est égale à la valeur propre. En fait, on démontre que, pour une fonction d'onde quelconque pourvue qu'elle soit normée, la valeur moyenne d'un opérateur est toujours supérieure ou égale à la valeur propre. On peut donc s'approcher le plus possible de la fonction propre exacte en minimisant l'expression de  $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$ . C'est ce qu'on appelle le principe variationnel, qui est largement utilisé en chimie quantique quand il s'agit de résoudre de façon approchée, une équation aux valeurs propres comme l'équation de Schrödinger.

On peut maintenant se demander comment on peut minimiser la fonction d'onde d'essai. On sait, qu'il est judicieux de l'écrire comme un déterminant de Slater composé de spin-orbitales. On sait que ces spin-orbitales sont des fonctions monoélectroniques qui sont le produit d'une fonction de spin et d'une fonction d'espace. Chaque orbitale moléculaire est en fait une succession de combinaisons linéaires de fonctions élémentaires plus simples. La théorie LCAO permet d'approcher les orbitales moléculaires comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. On connaît bien la forme des orbitales atomiques mais elles se prêtent très mal à ce genre d'opérations. On les remplace par des fonctions de Slater qui en sont des bonnes approximations dans les régions qui nous intéressent. Mais pour des raisons d'optimisation des calculs, on doit les remplacer par des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes. Il existe des bases de donnée de fonctions atomiques écrites avec plus ou moins de fonctions gaussiennes: les bases atomiques. Plus elles contiennent de fonctions gaussiennes, mieux elles décrivent les orbitales. La fonction d'onde polyélectronique s'écrit donc à l'aide des fonctions gaussiennes et de coefficients, qui définissent les orbitales de chaque atome. Ces orbitales atomiques sont combinées dans les expressions des orbitales moléculaires, et des coefficients y sont associés.  $|\Psi\rangle$  est écrite en fonction des ces orbitales moléculaires. Sa minimisation de  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  se fait en trouvant le jeu de coefficients  $\{c_i\}$  des

gaussiennes pour lesquelles cette expression est minimale.

### 1.1.6 La méthode Hartree-Fock

L'approximation Hartree-Fock (*HF*) est peut-être grossière mais elle permet d'introduire d'importants concepts de la chimie quantique. De plus, elle constitue un point de départ pour beaucoup de méthodes plus sophistiquées.

#### 1.1.6.1 Principe général

Si l'on regarde l'opérateur Hamiltonien électronique (1.6), on peut le séparer en deux contributions. L'une ne dépend que de l'énergie cinétique de chaque électron et du potentiel coulombien créé par les noyaux que l'on appelle aussi potentiel externe. Cette contribution est écrite comme une somme sur tous les électrons d'opérateurs monoélectroniques  $h(\mathbf{x}_i)$ . L'autre contribution est celle de l'interaction coulombienne électron-électron. C'est cette partie, construite à partir de la somme sur tous les couples d'électron de l'opérateur  $1/r_{ij}$  qui constitue la difficulté et le défi de toutes les méthodes de chimie quantique. On ne peut pas calculer exactement le terme biélectronique et toutes les méthodes de chimie quantique diffèrent par leur façon de l'approcher. On peut donc écrire l'hamiltonien sous cette forme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{x}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.26)$$

Avec  $h(\mathbf{x}_i)$ , souvent appelé opérateur de coeur :

$$h(\mathbf{x}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad \text{ou} \quad -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ext}(\mathbf{x}_i)$$

En prenant une fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater de spin-orbitales  $\chi_i$ , on démontre facilement que :

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N h(\mathbf{x}_i) | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | h(\mathbf{x}) | \chi_i \rangle \quad (1.27)$$

L'approximation Hartree-Fock consiste à écrire la contribution biélectronique comme une somme d'opérateurs monoélectroniques. Chacun des  $N$  opérateurs monoélectroniques représente l'influence moyenne du champs électrostatique des  $N-1$  autres électrons. On définit de la sorte l'opérateur monoélectronique de Fock  $f(i)$ , dont les spin-orbitales sont fonctions propres, et l'hamiltonien de Fock qui en est simplement la somme sur toutes les spin-orbitales occupées :

$$\hat{H}_{HF} = \sum_i f(i) \text{ avec } f(i) = h(i) + \sum_b [\mathcal{J}_b(i) - \mathcal{K}_b(i)] \quad (1.28)$$

$f(i)$  est en fait  $f(\mathbf{x}_i)$ , mais on simplifiera dorénavant l'écriture pour toutes les fonctions des coordonnées de spin et d'espace de l'électron  $i$ . On intégrera souvent les fonctions sur tout l'espace des  $\mathbf{x}_i$ , elles seront donc souvent muettes. On considérera au plus des intégrales à deux électrons, donc on les nommera simplement **1** et **2**. Le compte des électrons correspondra au nombre de spin-orbitales occupées.

$\mathcal{J}_b(1)$  et  $\mathcal{K}_b(1)$  sont des opérateurs particuliers qui sont définis par leur action sur une spin-orbitale  $\chi_a(1)$ :

$$\mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (1.29)$$

C'est l'opérateur coulombien, qui représente l'énergie d'interaction avec l'électron **2** dans la spin-orbitale  $\chi_b$ . La valeur moyenne de cet opérateur appliqué à une spin-orbitale  $\chi_a$  porte le nom d'intégrale coulombienne, et peut se trouver sous ces formes :

$$J_{ab} = \langle \chi_a(1) | \mathcal{J}_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_b^*(2) \chi_b(2) = [aa|bb] \quad (1.30)$$

L'opérateur  $\mathcal{K}_b(1)$  est la conséquence de la forme antisymétrique du déterminant Slater et fait intervenir dans les spin-orbitales l'échange de deux électrons.

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (1.31)$$

On qualifie cet opérateur ainsi que sa valeur moyenne sur une spin-orbitale  $\chi_a$ , respectivement d'opérateur et d'intégrale d'échange.

$$K_{ab} = \langle \chi_a(1) | \mathcal{K}_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_b^*(2) \chi_a(2) = [ab|ba] \quad (1.32)$$

L'hamiltonien Hartree-Fock est donc une somme d'opérateurs monoélectroniques  $f$  et pour lesquels chaque spin-orbitale est fonction propre. On démontre facilement que la fonction d'onde déterminant de Slater est également fonction propre de l'hamiltonien  $HF$ . On remarque également que les spin-orbitales interviennent dans les opérateurs de Fock, alors que ce sont elles que l'on cherche à déterminer. La résolution des équations Hartree-Fock se fait de façon itérative en partant d'une fonction d'essai. Les spin-orbitales de cette fonction d'essai sont utilisées dans les opérateurs  $\mathcal{J}_i$  et  $\mathcal{K}_i$ . Les opérateurs de Fock ainsi obtenus permettent de trouver un nouvel ensemble de spin-orbitales avec leurs énergies. Ces nouvelles spin-orbitales sont réutilisées dans les opérateurs de Fock. On procède ainsi jusqu'à ce que l'énergie de l'étape N-1 et celle de l'étape N soient sensiblement égales (on fixe un critère de convergence). Cette technique porte le nom de Champ auto-cohérent (mais on trouvera surtout l'appellation anglo-saxonne, Self-Consistent Field ou son sigle SCF). On a donc, un ensemble de spin-orbitales telles que :

$$\forall i, f|\chi_i\rangle = \varepsilon_i|\chi_i\rangle \text{ et } \sum_i^N \varepsilon_i = E_{HF} = \langle \Psi | \hat{H}_{HF} | \Psi \rangle \quad (1.33)$$

$\varepsilon_i$  est l'énergie  $HF$  de la spin-orbitale  $\chi_i$ . Elle contient l'énergie d'interaction avec le champ effectif crée par les électrons dans les autres spin-orbitales. Koopmans dans son théorème [1] interprète  $\varepsilon_i$  comme l'opposé de l'énergie d'ionisation d'un électron dans  $\chi_i$ .

$$\varepsilon_i \approx -EI(i) \quad (1.34)$$

Pour être résolue, l'équation Hartree-Fock est projetée sur la base des fonctions atomiques. Le système d'équation obtenu, est réellement celui qui est résolu par les logiciels de calculs de structures électroniques. Ce sont les équations de Roothan [2].

### 1.1.6.2 Les formalismes RHF, UHF, ROHF

On peut distinguer deux types de systèmes moléculaires, en fonction de leurs nombres d'électrons et de leurs configurations électroniques. Les systèmes dit à *couche fermée* pour lesquels

tous les électrons sont appariés, sont décrits avec des orbitales moléculaires doublement occupées. Dans le déterminant de Slater de ces systèmes, les deux spin-orbitales correspondant aux électrons appariés ne diffèrent que par la fonction de spin.

$$\begin{aligned}\chi_i^{(\alpha)}(\mathbf{x}) &= \alpha(\sigma)\phi_i(\mathbf{r}) \\ \chi_i^{(\beta)}(\mathbf{x}) &= \beta(\sigma)\phi_i(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{1.35}$$

Durant le calcul SCF, pour N électrons, on optimise K=N/2 orbitales. On parle alors de calcul *Restricted Hartree-Fock* (ou RHF). On peut utiliser ce formalisme uniquement dans les systèmes avec un nombre pair d'électrons, tous appariés.

Les systèmes à *couche ouverte* représentent tous les autres cas, ceux pour lesquels, il y a au moins un électron non apparié. Ils englobent les systèmes à nombre impair d'électrons, mais également certains états électroniques des systèmes à nombre pair d'électrons (triplets, quintets, singulets antiferromagnétiques). Pour ces systèmes, on doit prendre des spin-orbitales indépendantes les unes des autres, avec pour chaque spin-orbitale, une orbitale qui lui est propre.

$$\begin{aligned}\chi_i^{(\alpha)}(\mathbf{x}) &= \alpha(\sigma)\phi_i^{(\alpha)}(\mathbf{r}) \\ \chi_i^{(\beta)}(\mathbf{x}) &= \beta(\sigma)\phi_i^{(\beta)}(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{1.36}$$

On parle alors de formalisme *Unrestricted Hartree-Fock* (ou UHF). Les calculs UHF permettent une meilleure description de la fonction d'onde, pour les cas à couche ouverte. Ils permettent également de mieux traiter les cas de dissociations homolytiques des systèmes à couche fermée. L'inconvénient majeur des calculs UHF vient de la contamination de spin. Comme  $\phi_i^{(\alpha)}$  et  $\phi_i^{(\beta)}$  sont optimisés indépendamment, ils peuvent être légèrement différents. Le déterminant n'est plus fonction propre de l'opérateur de spin  $\hat{S}^2$ . Si la valeur moyenne  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  est trop différente de la valeur propre attendue, le calcul n'a plus aucun sens. La figure 1.1 montre une représentation des énergies de orbitales en RHF et en UHF.

On utilise parfois des déterminants *Restricted Open shell Hartree-Fock* (ou ROHF), qui consiste, à utiliser le formalisme RHF pour décrire les électrons appariés, et UHF pour les autres. Ce type de calcul sert à obtenir une fonction d'onde facile à interpréter. On règle le problème de contamination de spin, mais l'énergie obtenue n'est pas l'énergie minimum.

Dans la méthode Hartree-Fock, les électrons sont tout de même indépendants car l'hamiltonien s'écrit comme une somme de opérateurs de Fock qui sont monoélectroniques. Cela dit, les

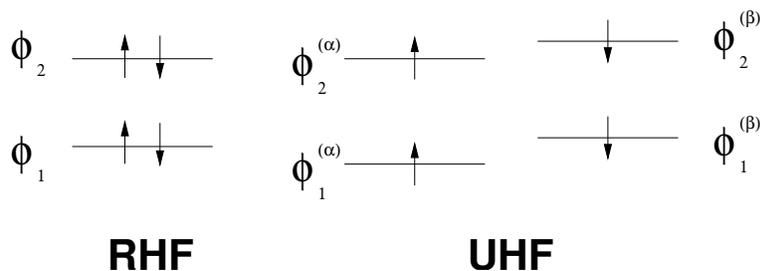


FIG. 1.1 – Représentation schématique d'un même déterminant en RHF et en UHF.

électrons subissent quand même l'influence des autres sous la forme d'un potentiel effectif. Cette vision est très répandue dans les différentes méthodes de chimie quantique, et notamment dans l'approche de la fonctionnelle de la densité que l'on développera plus loin.

### 1.1.7 Les méthodes Post Hartree-Fock

La fonction d'onde Hartree-Fock est un déterminant de Slater, et constitue une approximation plus ou moins bonne de la fonction d'onde exacte. L'antisymétrie du déterminant permet de tenir compte de la corrélation des électrons de même spin, mais pour les électrons de spins différents l'approximation du champ effectif moyen reste insuffisante. Rien n'empêche dans la fonction d'onde *HF* de trouver deux électrons de spins différents dans la même région de l'espace. L'énergie du système est logiquement toujours surestimée. Le terme *corrélation* en chimie quantique qualifie en général uniquement la dépendance du mouvement des électrons de spins antiparallèles. On utilise le terme d'*échange* pour les spins parallèles comme on l'a vu dans les équations Hartree-Fock. L'énergie de corrélation est définie [3] comme la différence entre l'énergie *HF* calculée avec une base infinie — on parle alors de limite Hartree-Fock — et l'énergie exacte non relativiste.<sup>2</sup>

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (1.37)$$

Le développement de méthodes pour la déterminer le plus précisément possible avec des coûts de calculs raisonnables est un domaine de la chimie quantique qui est toujours très actif. Compte tenu du principe variationnel,  $E_{HF}$  est supérieur à  $E_{exact}$ . L'énergie de corrélation est

<sup>2</sup> On fait presque toujours l'approximation, valable sauf pour les atomes lourds, que la vitesse des électrons n'est pas voisine de la vitesse de la lumière.

donc toujours négative. Elle est principalement due à la répulsion instantanée des électrons et donc aux termes biélectroniques en  $r_{ij}^{-1}$ . Cette contribution s'appelle la *corrélacion dynamique*. Il existe une autre contribution à l'énergie de corrélation qui porte le nom de *corrélacion statique*. Elle est causé par la quasi-dégénérescence des états électroniques. En effet dans certains cas, les états électroniques ont des énergies tellement proches, que la fonction d'onde est décrite par une combinaison linéaire de ces états. L'exemple traditionnellement utilisé pour illustrer la corrélation statique est celui de la dissociation de la molécule de dihydrogène. Si on décompose le déterminant de Slater avec l'orbitale  $\sigma_g$  doublement occupée en contributions atomiques, on a 50 % de caractère covalent et 50 % de caractère ionique. Ceci décrit bien la molécule à l'équilibre, mais la contribution ionique déstabilise artificiellement la molécule lorsque les deux hydrogènes sont à l'infini. On peut corriger ce problème avec une combinaison linéaire avec le déterminant de Slater pour lequel c'est  $\sigma_u$  qui est doublement occupée. L'inclusion d'une partie du caractère antilient de l'orbitale  $\sigma_u$  supprime l'effet ionique à longue distance. On rappelle que l'éclatement des niveaux d'énergie dû au recouvrement des orbitales  $s$  des hydrogènes est inversement proportionnel à la distance interatomique. Ainsi, à longue distance,  $\sigma_g$  et  $\sigma_u$  sont dégénérées, il y a donc corrélation statique.

Les méthodes pour approcher la corrélation à partir de la fonction d'onde  $HF$  sont appelées les méthodes post-Hartree-Fock. On distingue deux grandes familles : celles qui utilisent le principe variationnel, et celles qui utilisent la théorie des perturbations.

### 1.1.7.1 Les méthodes perturbatives

Le principe de la méthode des perturbations est relativement simple et intuitif. Elle consiste à séparer un problème que l'on cherche à résoudre, en un problème connu que l'on sait résoudre exactement et une perturbation que l'on admet très petite. Pour résoudre l'équation de Schrödinger, la partie connue du problème est l'hamiltonien  $HF$ , que l'on appellera l'hamiltonien à l'ordre zéro:  $\mathcal{H}_0$ , et la perturbation  $\mathcal{V}$ . Ainsi,

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i f(i) \text{ et } \mathcal{V} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.38)$$

la perturbation par rapport à l'hamiltonien  $HF$  revient à retirer le champ moyen que subit chaque

électron et à rajouter l'interaction instantanée de tous les couples d'électrons. On fait intervenir un terme d'ordre  $\lambda$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors comme ceci :

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = (\mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{V})|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad (1.39)$$

L'hamiltonien à l'ordre zéro doit avoir des valeurs propres et des fonctions propres connues, c'est le cas pour  $\mathcal{H}_0$ . Sachant que l'on peut écrire que :

$$\mathcal{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (1.40)$$

avec  $|\Psi_i^{(0)}\rangle$  et  $E_i^{(0)}$  qui sont respectivement la fonction d'onde *HF* et l'énergie *HF* associée, pour l'état électronique  $i$ ; voici le développement de la fonction propre et de la valeur propre exacte en séries de Taylor en  $\lambda$  :

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ |\Psi_i\rangle &= |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (1.41)$$

L'énergie contient les valeurs propres de  $\mathcal{H}_0$  et les contributions des éléments de la matrice de perturbation entre les fonctions propres de  $\mathcal{H}_0$ . Les termes de même ordre sont regroupés et constituent la perturbation à l'ordre  $n$  sur l'énergie. Le facteur  $\lambda$  ne sert qu'à définir les ordres du développement et, est toujours pris égal à 1. Ce développement de l'énergie de corrélation en termes de perturbation a été d'abord énoncé par Rayleigh et Schrödinger. L'utilisation de ces expressions avec l'hamiltonien Hartree-Fock comme hamiltonien à l'ordre zéro porte le nom de méthode Møller-Plesset. On parle alors de méthode MP $n$  avec  $n$  l'ordre de troncature. Les corrections aux ordres 1 et 2 sont de cette forme :

$$\begin{aligned} E_i^{(1)} &= \langle \Psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \\ E_i^{(2)} &= \sum_{i,j} \sum_{r,s} \frac{([ir|js] - [is|jr])^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \end{aligned} \quad (1.42)$$

L'avantage principal des méthodes MP $n$  est la cohérence en taille. Cette propriété — que l'on souvent mentionné par son appellation anglo-saxonne *size-consistency* — signifie que l'énergie varie linéairement avec la taille du système. Autrement dit, si l'on considère un système composé de deux fragments qui n'interagissent pas entre eux, l'énergie totale est la somme des énergies

des deux fragments. Cependant, la théorie des perturbations présente certains inconvénients. Le développement perturbatif ne converge pas systématiquement. De plus, ce n'est pas une méthode variationnelle, donc on ne sait pas si l'énergie exacte est surestimée ou sous-estimée.

Les méthodes post Hartree-Fock variationnelles reposent sur des combinaisons linéaires des déterminants de Slater de différentes configurations électroniques. On les englobe sous le terme général d'*interaction de configurations*.

### 1.1.7.2 Les méthodes d'interaction de configurations

**Principe Général** L'état d'un système peut être décrit exactement à l'aide d'une combinaison linéaire de tous les déterminants construits sur une base infinie d'orbitales. L'expression la plus générale de l'énergie, développée sur une base de déterminants, s'écrit :

$$\begin{aligned}
 |\Psi_0^{exacte}\rangle = & c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \\
 & + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots
 \end{aligned} \tag{1.43}$$

La configuration excitée  $|\Psi_a^r\rangle$  correspond au déterminant obtenu en remplaçant la spin-orbitale occupée  $\chi_a$  par la spin-orbitale virtuelle  $\chi_r$ . Les autres déterminants correspondent aux configurations avec plusieurs électrons excités. On simplifiera l'écriture en indiquant **S** pour les simple-excitations, **D** pour les double-excitations et ainsi de suite, pour écrire la fonction d'onde exacte ainsi :

$$|\Psi_0^{exacte}\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_S c_S |\Psi_S\rangle + \sum_D c_D |\Psi_D\rangle + \sum_T c_T |\Psi_T\rangle + \sum_Q c_Q |\Psi_Q\rangle + \dots \tag{1.44}$$

Le base d'orbitales et par conséquent la base de déterminants n'est jamais infinie. Pour une base d'orbitales donnée, optimiser les coefficients de manière variationnelle en prenant tous les déterminants possibles donne l'énergie corrélée la plus exacte pour la base choisie. On appelle ce calcul l'interaction de configurations complète (ou IC complète ou encore *Full CI*). Pour un système à  $n$  électrons décrit par une base de  $N$  fonctions, le nombre de déterminants pour une IC complète est de  $\frac{n!}{N!(N-n)!}$ . Même si le théorème de Brillouin et les règles de Slater sur les

éléments de matrice d'opérateurs mono- et biélectroniques entre deux déterminants permettent de simplifier grandement la matrice d'IC, le calcul reste très lourd. On limite en général les déterminants excités aux simple-excitations (CIS), double-excitations (CISD) et au plus triple et quadruples (CISDT, CISDTQ). La troncature de la matrice d'IC à certaines excitations réduit la précision sur l'énergie de corrélation au profit du temps de calcul. Le désavantage principal des IC tronquées est qu'elles ne sont pas « *size-consistent* ». Il existe une catégorie de méthodes post-Hartree-Fock, construites sur le principe de l'interaction de configurations, qui peuvent être « *size-consistent* ». Il s'agit des méthodes MCSCF (Multiconfiguration Self-Consistent Field) couplées aux calculs MRCI (Multireference Configuration Interaction)

**Méthodes MCSCF/MRCI.** Dans les méthodes MCSCF, la fonction d'onde du système est une combinaison de déterminants comme en IC.

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I C_I |\Psi_I\rangle \quad (1.45)$$

L'énergie est optimisée sur l'ensemble des coefficients  $C_I$  des différents déterminants mais les fonctions monoélectroniques qui composent ces derniers sont également pris en compte. L'optimisation des  $|\Psi_I\rangle$  et des  $C_I$  se fait généralement par boucles imbriquées. Le choix des configurations excitées se fait souvent sur un espace limité de déterminants appelé *espace actif*. Cet espace contient toutes les configurations, qui respectent la symétrie et le spin de l'état recherché. On parle de CASSCF (*Complete Active Space SCF*) dans le cas où l'on utilise tout l'espace actif. Les développements de fonctions d'ondes sur l'espace actif complet permettent des calculs « *size-consistent* » sans aller jusqu'à l'IC complète. Cette approche intègre les situations de fortes dégénérescences, et permet d'estimer la corrélation statique. Pour tenir compte de toute la corrélation, on peut effectuer une IC tronquée en prenant comme référence la fonction MCSCF. On parle alors IC multi-référence (MRCI). Le terme « référence » désigne une fonction multi-déterminantale. Les calculs MCSCF/MRCI permettent d'avoir une bonne précision sur les corrélations statiques et dynamiques, et si l'espace des configurations est bien choisi (CASSCF), de ne pas être gêné par les problèmes de « *size-consistency* ».

### 1.1.7.3 La méthode *Coupled-Cluster*

La théorie *Coupled-Cluster* consiste à écrire la fonction d'onde exacte à l'aide d'un opérateur exponentiel appliqué à la fonction d'onde HF.

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^T |\Psi_0\rangle$$

L'opérateur  $T$  est une somme d'opérateurs d'excitations :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots$$

Les opérateurs  $T_i$  correspondent à des excitations simples, doubles, triples etc... En utilisant le formalisme de seconde quantification on peut les définir :

$$T_1 = \sum_{i,r} t_i^r a_r^+ a_i, \quad T_2 = \sum_{i,j>i,r,s>r} t_{ij}^{rs} a_s^+ a_j a_r^+ a_i, \quad \dots \quad (1.46)$$

L'effet de l'opérateur de création  $a_r^+$  sur un déterminant rajoute la spin-orbitale  $\chi_r$ .  $a_i$ , l'opérateur de destruction retire la spin-orbitale  $\chi_i$  du déterminant. On excite un électron par l'action des deux opérateurs.

$$|\Psi_i^r\rangle = a_r^+ a_i |\Psi_0\rangle \quad (1.47)$$

L'exponentielle est toujours remplacée par son développement limité.

$$e^T = 1 + T + \frac{T^2}{2!} + \frac{T^3}{3!} + \dots \quad (1.48)$$

Ainsi, si on développe l'expression de  $T$  en fonction des  $T_i$ ,

$$\begin{aligned} e^T &= 1 + (T_1 + T_2 + T_3 + \dots) + \frac{1}{2!}(T_1 + T_2 + T_3 + \dots)^2 + \dots \\ &= 1 + T_1 \\ &\quad + (T_2 + \frac{1}{2!}T_1^2) \\ &\quad + (T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{3!}T_1^3) \\ &\quad + (T_4 + T_3T_1 + \frac{1}{2!}T_2^2 + \frac{1}{2!}T_2T_1^2 + \frac{1}{4!}T_1^4) \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (1.49)$$

on peut voir que, contrairement à l'IC, si on limitait  $T$  aux simples et doubles excitations, la fonction d'onde contiendrait également en partie les excitations d'ordres supérieurs sous la forme de combinaisons. La méthode CCSD (Coupled Cluster restricted to Single and Double excitations), pour laquelle on prend  $T = T_1 + T_2$ , est la plus populaire des méthodes CC. L'énergie CC ne peut être obtenue de façon variationnelle. En pratique, on projette l'équation de Schrödinger, sur l'espace des déterminants générés par  $e^T$ . On résout alors un système d'équations non-linéaires dont les inconnues sont les amplitudes  $t_i^r$ ,  $t_{ij}^{rs}$ , etc... ainsi que l'énergie. On complète parfois le calcul CCSD par l'inclusion des triples excitations de façon perturbative. On parle alors de la méthode CCSD(T). Les méthodes CC ont l'avantage d'être « *size-consistent* » et donnent de très bons résultats, spécialement pour la corrélation dynamique. Par contre, elle est construite sur un développement mono-référentiel de la fonction d'onde et ne convient pas pour les systèmes pour lesquels la corrélation statique est importante.

Le caractère multiréférence d'une fonction d'onde est lié au poids des simples excitations. Lee et Taylor [4] ont établi à partir de la norme de l'amplitude des simples excitations  $t_1$  une valeur test pour diagnostiquer les systèmes nécessitant une fonction d'onde multiréférence :

$$\mathcal{T}_1 = \frac{\|t_1\|}{N_{elec}^{1/2}} \quad (1.50)$$

Des tests effectués sur un ensemble étalon de systèmes présentant des degrés différents de caractère multiréférence a permis de déterminer une valeur seuil pour  $\mathcal{T}_1$  de 0,02. Pour des valeurs supérieures, l'utilisation d'une fonction d'onde monoréférence n'est plus une bonne approximation.

#### 1.1.7.4 Les méthodes SAC et SAC-CI

Les bases théoriques et algorithmiques des méthodes SAC (*Symmetry Adapted Cluster*) [5] et SAC-CI [6, 7, 8] datent de la fin des années 70 mais son implémentation dans *Gaussian* est très récente. La méthode SAC est destinée uniquement à des systèmes singulet à couche fermée dans leur état fondamental alors que SAC-CI permet de traiter des systèmes à couche ouverte allant des singulets aux septets et les états excités. La méthode SAC s'appuie, comme les méthodes CC, sur un développement de la fonction d'onde à l'aide d'un opérateur exponentiel et de la fonction

d'onde Hartree-Fock. La différence réside dans la forme de ce développement et plus particulièrement sur l'opérateur d'excitation. Pour les systèmes à couche ouverte le développement en  $e^T$ , ne satisfait pas aux obligations de symétrie relatives aux excitations. La méthode SAC consiste à ne garder que les excitations vers les configurations qui ont la symétrie désirée. Par exemple, l'une des manifestations de ces contraintes de symétrie est l'opérateur de simple-excitation :

$$S_i^a = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{a\alpha}^+ a_{i\alpha} + a_{a\beta}^+ a_{i\beta}) \quad (1.51)$$

Alors que les méthodes d'IC s'appuient sur le principe d'un opérateur générant, à partir du déterminant HF, une combinaison linéaire de configurations excitées, le principe de la méthode SAC-CI est légèrement différent. D'abord, la fonction d'onde de l'état fondamental, n'est pas le déterminant HF mais la fonction SAC. De plus, la contrainte de symétrie s'applique également aux excitations générées.

La théorie SAC-CI se veut exacte, et elle décrit de façon simple et compacte la physique des états excités. Elle est adaptée à tout type d'état, avec la même précision. Elle permet de décrire aussi bien les états excités issus d'une simple que de multiples excitations.

## 1.2 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Le théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory* ou DFT) constitue une alternative sérieuse aux méthodes post-Hartree-Fock. Depuis les travaux de Hohenberg, Kohn, Sham, Slater et d'autres dans les années 60, ce domaine de la chimie quantique a connu un essor spectaculaire et continue à se développer. Les articles les plus cités dans les publications parues en 2004 [9] dans le domaine de la chimie, sont sur des fonctionnelles de la densité. Cet engouement vient du fait que la DFT promet des résultats de très bonne qualité pour beaucoup de systèmes, pour un coût de calcul voisin de celui de la méthode Hartree-Fock. C'est une méthode incontournable pour l'étude de système de grande taille. La grandeur fondamentale de la DFT est la densité électronique. La détermination de l'énergie passe par la résolution d'une équation qui dépend non plus de la fonction d'onde à  $3N$  variables d'espace plus  $N$  variables de spin, mais de la densité électronique définie dans l'espace euclidien  $\mathbb{R}^3$ .

### 1.2.1 Définitions essentielles

Il est nécessaire à présent de définir quelques notions que l'on va retrouver en DFT.

#### 1.2.1.1 La densité électronique

La notion qui se rapproche le plus de la densité électronique dans ce qui a été vu est la probabilité de présence des électrons issue du carrée de la fonction d'onde. Mais on peut définir à peu près autant de probabilités qu'il y a d'électrons. La probabilité de trouver un électron en un point  $\mathbf{r}_1$  n'a de sens que si l'on pose des conditions sur les autres électrons. La densité électronique est définie ainsi :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.52)$$

comme la probabilité de trouver n'importe lequel des  $N$  électrons dans l'élément de volume  $d\mathbf{r}$ , quelque soit son spin, et quelque soit la position et le spin des  $N-1$  autres électrons. L'intégrale multiple représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans  $d\mathbf{r}_1$ . Mais du fait de l'indiscernabilité des électrons, la densité électronique est  $N$  fois cette probabilité. On peut noter deux propriétés importantes de  $\rho(\mathbf{r})$  qui découlent de la fonction d'onde qui la définit :

$$\begin{aligned} \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}) &= 0, \\ \text{et } \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= N \end{aligned} \quad (1.53)$$

Enfin, selon les variables suivant lesquelles on va choisir d'intégrer  $|\Psi|^2$  on va pouvoir définir des fonctions à une ou plusieurs variables comme la densité de paires :

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.54)$$

$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ , qui représente la probabilité de trouver simultanément un électron dans  $d\mathbf{r}_1$  avec un spin  $\sigma_1$  et un autre électron dans  $d\mathbf{r}_2$  avec un spin  $\sigma_2$  quelque soit la configuration des  $N-2$  autres électrons. Il en va de même pour les densités de spin, les densités de paires parallèles et antiparallèles.

### 1.2.1.2 Les fonctions de trou

Pour illustrer l'échange et la corrélation électronique, on définit deux grandeurs qui représentent la diminution de la densité électronique autour d'un point  $\mathbf{r}$  en fonction du spin. De manière générale le trou d'échange-corrélation permet de donner une relation entre la densité de paires  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  et la densité électronique. Si la probabilité de trouver l'électron  $\mathbf{1}$  à une position d'espace et de spin donnée était indépendante de la position d'espace et de spin de l'électron  $\mathbf{2}$ , la densité de paires serait :

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\mathbf{x}_1) \rho(\mathbf{x}_2) \quad (1.55)$$

En réalité, on doit introduire  $h_{XC}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$ , qui représente la baisse de la densité électronique due à la répulsion électronique. On parle de trou parce qu'on imagine une zone de l'espace autour d'un électron dans laquelle la probabilité d'en trouver un autre, quelque soit son spin, est moindre. La densité de paires en fonction de cette grandeur, s'écrit :

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1) \rho(\mathbf{x}_2) + \rho(\mathbf{x}_1) h_{XC}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$$

en intégrant suivant les spins : (1.56)

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1) h_{XC}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$$

On sépare en général le trou d'échange-corrélation en une composante appelée *trou de Coulomb*  $h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  et une autre appelé *trou de Fermi*  $h_C^{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Le trou de Fermi est la conséquence directe du principe de Pauli. Il représente, au voisinage d'un électron de spin  $\sigma$ , la baisse dans la densité électronique de même spin. Le trou de Coulomb est dû à la répulsion de charge et ne dépend pas du spin des électrons. Par définition, les intégrales sur tout l'espace, des trous de Fermi et de Coulomb sont :

$$\int h_X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1$$

et,  $\int h_C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0$  (1.57)

### 1.2.1.3 La fonctionnelle

Une autre notion fondamentale est celle de la fonctionnelle. Nous avons vu en section 1.1.5, que la valeur moyenne d'un opérateur est définie par rapport à une fonction d'onde, et que cette

valeur, qui est un scalaire, correspond à une grandeur observable du système décrit par cette fonction d'onde. L'exemple le plus évident est celui de l'énergie :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \dots \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.58)$$

$E$  dépend donc de la fonction  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  entière, et non pas de sa valeur en un point particulier. Autrement dit, c'est une fonction dont la variable est elle-même une fonction. C'est ce qu'on appelle une fonctionnelle. Pour ne pas confondre les notations, on utilisera des crochets [ ] pour indiquer la variable d'une fonctionnelle :

$$E = E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (1.59)$$

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, la fonction fondamentale étant  $\rho(\mathbf{r})$  on manipulera souvent des  $F[\rho]$ .

## 1.2.2 Les premiers usages de la fonction $\rho$

### 1.2.2.1 Le modèle de Thomas-Fermi

On attribue à Thomas et Fermi le premier modèle dans lequel l'énergie est exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique. A partir de l'expression de l'énergie cinétique par particule dans un gaz homogène d'électrons, issue de l'expression de l'énergie de Fermi, on trouve l'énergie cinétique d'un nuage électronique :

$$T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{3/2} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.60)$$

L'expression de Thomas-Fermi de l'énergie d'un atome à  $N$  électrons, est obtenue en ajoutant les termes classiques d'énergie potentielle d'interaction électron-noyau et électron-électron :

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{3/2} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.61)$$

Cette expression néglige un certain nombre de termes comme l'échange et la corrélation, et le terme d'énergie cinétique n'est qu'une grossière estimation. Elle donne juste une relation entre la densité électronique et l'énergie du système. Le but général de la chimie quantique est de pouvoir décrire un système et donc de trouver sa fonction d'onde ou, dans ce cas, si l'on admet qu'elle

peut jouer le même rôle, la densité électronique. On peut concevoir qu'à partir du modèle de Thomas-Fermi, en utilisant le principe variationnel, en minimisant l'énergie avec la contrainte que  $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ , on peut résoudre le système et trouver l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental.

### 1.2.2.2 Le modèle de Slater

La contribution de Slater à la DFT, bien que ce n'était pas son but, vient d'une tentative d'exprimer l'énergie d'échange Hartree-Fock d'une façon plus simple. Son expression en fonction du trou de Fermi est :

$$E_X = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.62)$$

Le modèle de Slater consiste en une sphère centrée sur le point  $\mathbf{r}_1$  de référence, à l'intérieur de laquelle  $h_X = -\rho$ . Le rayon  $r_S$  est définie de sorte que l'intégrale de  $h_X$  soit égale à  $-1$ . Il est aussi appelé *rayon de Wigner-Seitz* et correspond à la distance moyenne entre deux électrons dans le système.

$$r_S = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r}_1)^{-1/3} \quad (1.63)$$

Le potentiel électrostatique d'une charge sphérique étant inversement proportionnel à son rayon, on peut écrire, à une constante près, l'énergie d'échange comme une fonctionnelle de la densité.

$$E_X[\rho] \propto \int \rho(\mathbf{r}_1)^{4/3} d\mathbf{r}_1 \quad (1.64)$$

La méthode  $X_\alpha$  (ou Hartree-Fock-Slater) qui a été très populaire auprès des physiciens, utilisait une expression de l'énergie d'échange avec un paramètre semiempirique  $\alpha$  ajustable :

$$E_{X_\alpha}[\rho] = -\frac{9}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int \rho(\mathbf{r}_1)^{4/3} d\mathbf{r}_1 \quad (1.65)$$

Si l'on ajoute cette contribution au modèle de Thomas-Fermi, on obtient le modèle de *Thomas-Fermi-Dirac*. Malgré son insuccès chez les chimistes, ce fut le premier modèle dans lequel on cherche à tenir compte de phénomènes quantiques comme l'échange dans l'énergie totale d'un système décrite comme une pure fonctionnelle de la densité.

### 1.2.3 Les théorèmes fondateurs de la DFT

Les modèles de Thomas-Fermi et de Slater n'avaient pas pour but d'établir une méthode quantique entièrement fondée sur la densité, mais ils ont influencé les travaux fondateurs de la DFT. La théorie de la fonctionnelle de la densité a réellement vu le jour avec les travaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [10].

#### 1.2.3.1 Hohenberg et Kohn : les fondements de la théorie

L'article paru dans *Physical Review* en 1964 [10] contient les deux théorèmes à la source de toute la DFT. Hohenberg et Kohn y établissent la preuve physique qu'un système dans son état fondamental peut être défini uniquement à l'aide la densité électronique. Ceci vient du fait qu'il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique et le potentiel externe (créé par les noyaux ou tout autre phénomène extérieur). Par souci de simplification de l'écriture, on peut renommer les différents termes de l'hamiltonien électronique :

$$\begin{aligned}\hat{T} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \\ \hat{V}_{Ne} = \hat{V}_{ext} &= - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ \hat{V}_{ee} &= + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}\end{aligned}\tag{1.66}$$

Pour démontrer leur premier principe, la stratégie de Hohenberg et Kohn a été de considérer deux potentiels externes  $V_{ext}$  et  $V'_{ext}$  qui diffèrent par plus qu'une simple constante (l'ajout d'une constante à un potentiel laisse la fonction d'onde et donc la densité inchangées). On considère que ces potentiels externes induisent la même densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  associée à un système dans son état fondamental non dégénéré. Les deux systèmes sont donc caractérisés par leurs hamiltoniens respectifs  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee}$  et  $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}'_{ext} + \hat{V}_{ee}$ . Leurs états fondamentaux sont décrits par les fonctions d'ondes  $\Psi$  et  $\Psi'$  et par les énergies  $E_0$  et  $E'_0$ . Mathématiquement ce n'est pas incompatible avec une densité électronique identique, compte tenu de la façon dont est définie  $\rho$ .

Si l'on calculait la valeur moyenne de  $\hat{H}$  pour un système décrit par la fonction d'onde  $\Psi'$ , le

principe variationnel imposerait :

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (1.67)$$

La différence n'est due qu'aux potentiels externes donc :

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (1.68)$$

et donc :

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) (V_{ext} - V'_{ext}) d\mathbf{r} \quad (1.69)$$

La même démarche avec  $\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle$  donne l'expression :

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) (V_{ext} - V'_{ext}) d\mathbf{r} \quad (1.70)$$

On arrive à la contradiction suivante :

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (1.71)$$

Il n'est donc pas possible que deux potentiels externes différents induisent la même densité électronique. Elle est donc unique pour un système donné. Ce principe a d'abord été énoncé pour un état fondamental non dégénéré. Mais il a été montré qu'on peut traiter des systèmes dégénérés [11].

On peut donc écrire l'énergie et, par extension, toutes les grandeurs physiques comme des fonctionnelles de la fonction  $\rho(\mathbf{r})$ . Il est commode d'écrire l'énergie, en séparant les termes selon leur dépendance du potentiel externe.

$$E[\rho] = \underbrace{T[\rho] + E_{ee}[\rho]}_{\text{universel}} + \underbrace{\int \rho(\mathbf{r}) V_{ext} d\mathbf{r}}_{\text{dépendant du système}} \quad (1.72)$$

La partie universelle de la fonctionnelle est appelée la *fonctionnelle de Hohenberg-Kohn*  $F_{HK}[\rho]$ . Elle contient l'énergie cinétique et le potentiel d'interaction électron-électron. Malheureusement, sa forme analytique est complètement inconnue. Les différentes fonctionnelles développées en DFT sont autant d'approximations de  $F_{HK}[\rho]$ .

Le lien entre les paramètres d'un système moléculaire (ceux qui définissent  $V_{ext}$ ) et la densité électronique de son état fondamental étant établie, on peut se demander comment en déduire la

bonne densité  $\rho(\mathbf{r})$ . On se trouve devant le même problème que pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Le deuxième principe de Hohenberg et Kohn stipule que la fonctionnelle définie en (1.72) donne l'énergie la plus basse à la seule condition que la densité utilisée soit celle de l'état fondamental (que l'on notera  $\rho_0(\mathbf{r})$ ). Partant de cet énoncé, on peut donc utiliser le principe variationnel pour déterminer la densité  $\rho_0(\mathbf{r})$  et l'énergie de l'état fondamental.

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (1.73)$$

La densité d'essai  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  doit remplir les mêmes conditions qu'une densité électronique pour un système moléculaire (voir 1.53).

Ces deux principes constituent la base de la théorie mais, concrètement, la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn n'est pas définie analytiquement. De plus, on ne sait pas comment agir sur  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  pour minimiser l'énergie. Ces considérations ont été prises en compte en 1965 dans l'article de Kohn et Sham.

### 1.2.3.2 Kohn et Sham : la technique de résolution

On considère que  $F[\rho]$  est la fonctionnelle universelle définie dans l'ensemble des fonctions densité  $\rho$  issue d'une fonction d'onde antisymétrique. On peut la séparer en plusieurs contributions :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.74)$$

$T[\rho(\mathbf{r})]$  représente l'énergie cinétique,  $J[\rho(\mathbf{r})]$  l'interaction coulombienne classique.  $E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})]$  contient tout ce qui est non-classique c'est à dire la correction de la self-interaction, les effets d'échange et de corrélation. Seule l'expression de  $J[\rho(\mathbf{r})]$  est explicitement connue :

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Le modèle de Thomas-Fermi-Dirac voyait déjà l'énergie séparée en ces différentes contributions. Il a été remarqué que le défaut majeur de ce modèle est qu'il rendait tous les systèmes moléculaires instables par rapport aux fragments qui les composent, ce qui rendait

impossible la formation de la moindre liaison. Ce dysfonctionnement était la conséquence d'une mauvaise description de l'énergie cinétique. C'est dans ce sens que Kohn et Sham ont essayé de trouver comment exprimer  $T[\rho(\mathbf{r})]$  de la meilleure façon.

Si l'on considère un système fictif de  $N$  électrons sans interaction, on peut le décrire exactement à l'aide d'un déterminant de Slater  $\Theta_S$  et d'un hamiltonien  $\hat{H}_S$  sans terme de type électron-électron. Par analogie avec la méthode Hartree-Fock, on peut définir l'énergie à l'aide d'un opérateur monoélectronique  $\hat{f}^{KS}$  agissant sur les spin-orbitales  $\varphi_i$ . L'opérateur de Kohn-Sham s'écrirait ainsi en fonction de l'énergie cinétique monoélectronique et d'un potentiel effectif  $V_S$  :

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\mathbf{r})$$

On appelle les  $\varphi_i$  des orbitales de Kohn-Sham. Le lien entre ce système fictif et les systèmes réels que l'on cherche à étudier se fait en choisissant  $V_S(\mathbf{r})$  de sorte que la densité tirée du carré du module des orbitales  $\varphi_i$  soit exactement égale à la densité de l'état fondamental du vrai système d'électrons avec interactions.

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\varphi_i(\mathbf{r},\sigma)|^2 = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (1.75)$$

Revenons à la détermination de  $T[\rho(\mathbf{r})]$ . Il est peut-être nécessaire de clarifier la stratégie de Kohn et Sham à ce sujet. S'il y a des termes dont on ne sait pas calculer l'expression analytique exacte, on va tâcher de séparer le problème en fonctionnelles explicitement définies et d'une partie inconnue la moins importante possible. C'est ainsi qu'au lieu de chercher l'énergie cinétique du système réel, on va définir l'énergie cinétique  $T_S$  du système fictif sans interactions.

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (1.76)$$

et poser :  $T[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + T_C[\rho(\mathbf{r})]$

On peut développer la fonctionnelle universelle :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + \underbrace{E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})] + T_C[\rho(\mathbf{r})]}_{E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]} \quad (1.77)$$

Ici la seule inconnue est  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  qui contient non seulement les contributions non-classiques mais également la part de l'énergie cinétique qui dépend des interactions électron-électron.

On peut donc écrire l'énergie exacte d'un système moléculaire en identifiant les différents termes :

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] = & \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle}_{T_S[\rho(\mathbf{r})]} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}_{J[\rho(\mathbf{r})]} \\ & + \underbrace{E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1}_{E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]} \end{aligned} \quad (1.78)$$

Le lien entre la densité et les orbitales de Kohn-Sham étant établi dans l'expression (1.75), on peut, en suivant la même démarche de minimisation sous contrainte que dans la méthode Hartree-Fock, arriver au système d'équations suivant :

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \underbrace{\left[ \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right]}_{V_S(\mathbf{r}) \equiv V_{eff}(\mathbf{r})} \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (1.79)$$

La densité  $\rho(\mathbf{r})$  est calculée à partir des orbitales de Kohn-Sham, qui sont elles mêmes calculées à l'aide de  $V_S(\mathbf{r})$  dans lequel intervient  $\rho(\mathbf{r})$ . Comme dans la méthode HF, les équations de Kohn-Sham se résolvent de façon itérative.

On notera cependant que, contrairement à la méthodes HF dans laquelle on fait certaines approximations dès le départ (comme celle d'écrire la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater), l'approche de Kohn-Sham est exacte. Les approximations interviennent lorsqu'il

faut expliciter la fonctionnelle pour l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}$  et le potentiel correspondant  $V_{XC}(\mathbf{r})$ . Rappelons que  $V_{XC}$  est la dérivée fonctionnelle de  $E_{XC}$  par rapport à  $\rho$  :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (1.80)$$

La plupart des publications théoriques, dans le domaine de la DFT, sont de nouvelles approximations de  $E_{XC}$ .

### 1.2.4 Les grandes familles de fonctionnelles

Le potentiel  $V_S(\mathbf{r})$  est local, dans le sens où il dépend uniquement de la variable d'espace  $\mathbf{r}$ . Par conséquent, le potentiel  $V_{XC}(\mathbf{r})$  est également une fonction locale, par opposition à la contribution d'échange dans la méthode Hartree-Fock. En effet, l'action de l'opérateur  $\mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)$  sur la spin-orbitale  $\chi_a(\mathbf{x}_1)$  dépend de la valeur de  $\chi_a$  dans tout l'espace. Cependant, le potentiel de Kohn-Sham n'est pas si simple et non local quand il s'agit de l'exprimer comme une fonctionnelle de la densité. La valeur de  $V_S(\mathbf{r})$  dépendra de la densité au point  $\mathbf{r}$ , mais également de la densité en tout point de l'espace. C'est pourtant l'approximation faite dans les premiers modèles de fonctionnelle d'échange-corrélation.

#### 1.2.4.1 L'approximation locale

L'approximation locale (ou LDA pour *local density approximation*) consiste à utiliser des expressions de l'énergie d'échange-corrélation qui ont été démontrées exactes dans l'hypothèse fictive du *gaz homogène d'électrons*. C'est le cas du modèle de Thomas-Fermi-Dirac par exemple. L'approximation locale nous autorise à écrire la fonctionnelle  $E_{XC}$  sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (1.81)$$

$\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule pour un gaz uniforme d'électron de densité  $\rho(\mathbf{r})$ . On peut séparer cette quantité en une partie d'échange et une partie de corrélation.

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_X(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_C(\rho(\mathbf{r})) \quad (1.82)$$

La part d'échange  $\varepsilon_X$  possède à une constante près la même forme qu'avait trouvé Slater dans son approximation de l'énergie d'échange.

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (1.83)$$

On retrouve la dépendance en  $\rho^{4/3}$  pour  $E_X^{LDA}$  comme pour l'énergie d'échange de Slater. Ce genre de fonctionnelle locale d'échange est couramment appelé *l'échange de Slater*.

Pour la corrélation, il n'existe pas d'expression analytique, même dans l'approximation du gaz homogène. Il a fallu attendre les années 80 pour en obtenir une évaluation. On doit ces résultats à des simulations de type Monte-Carlo quantique sur le modèle du gaz homogène d'électrons effectuées par Ceperly et Alder [12]. Une expression analytique en a été déduite par interpolation par Vosko, Wilk et Nusair [13]. C'était la fonctionnelle locale la plus utilisée pour la corrélation jusqu'en 1992 avec l'apparition de la fonctionnelle de Perdew et Wang [14]. Dans un système moléculaire, l'approximation locale peut sembler inadaptée, étant donné que la densité électronique est loin d'être constante et homogène. Pourtant, des calculs obtenus avec des fonctionnelles LDA ont montré une efficacité comparable à HF et même parfois meilleure. Les performances sont particulièrement bonnes pour le calcul de propriétés moléculaires comme la structure d'équilibre, les fréquences harmoniques ou les moments multipolaires. Par contre, les données énergétiques comme les énergies de liaisons, ou d'ionisation sont assez mal reproduites. D'une manière générale, les phénomènes qui nécessitent de bien décrire les régions où  $\rho$  varie beaucoup, comme le voisinage des noyaux, ne peuvent être reproduits par des calculs LDA.

Pour aller vers une amélioration de ce modèle, la première idée a été d'ajouter une contribution non-locale sous la forme d'une correction dépendant du gradient de  $\rho$ .

#### 1.2.4.2 Les corrections non-locales

Pour tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique et s'éloigner du modèle local, on n'utilise plus uniquement la valeur de  $\rho$  au point  $\mathbf{r}$  mais également le gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  dans l'expression de l'énergie  $E_{XC}$ . En d'autres termes, si l'approximation locale consistait à tronquer un développement de Taylor de la densité au premier terme, on aurait de meilleurs résultats en

l'étendant au terme suivant :

$$E_{XC}^{GELA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla \rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d\mathbf{r} + \dots \quad (1.84)$$

On peut montrer que ce type de fonctionnelle que l'on nomme GEA (pour *gradient expansion approximation*) est valable pour des modèles dont la densité n'est pas uniforme mais avec de faibles variations. Néanmoins, si l'on utilise cette forme de fonctionnelle telle quelle sur des calculs concrets, on cause une dégradation des résultats. La raison principale est due à l'expression du trou d'échange-corrélation. Dans l'approximation LDA, elle respectait les conditions de sommation du trou d'échange-corrélation exact (1.57). Avec la correction GEA, ces propriétés sont perturbées, et  $h_X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  n'est plus négatif pour tous les couples  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , par exemple, et le sens physique de  $h_{XC}$  dans l'approximation LDA est compromis.

Pour remédier à ce problème, la solution qui a été retenue peu sembler radicale mais elle prouve encore aujourd'hui son efficacité. Elle consiste à imposer aux modèles des trous de Fermi et de Coulomb dans l'approximation GEA, de respecter les propriétés des trous exacts, en annulant  $h_X$  en chaque point où il n'est pas négatif, et en modifiant les rayons de  $h_X$  et  $h_C$  pour qu'ils contiennent respectivement les charges  $-1$  et  $0$ . Les fonctionnelles obtenues à l'aide de cette modification sont dites de type GGA (pour *generalized gradient approximation*). Elles connaissent un grand succès de part leurs performances. De façon générale, l'expression de l'énergie  $E_{XC}^{GGA}$  s'écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\mathbf{r} \quad (1.85)$$

Habituellement, on sépare les deux contributions d'échange et de corrélation, et les approximations pour ces deux parties sont recherchées individuellement.

Les fonctionnelles développées pour approcher  $E_{XC}$  sont conçues avec comme première priorité le respect des conditions sur les trous et les modèles mathématiques utilisés peuvent s'éloigner de la vraie physique du problème pourvu qu'au final, l'énergie et la densité soient bien décrites. Les coefficients numériques qui apparaissent dans les

expressions des fonctionnelles sont majoritairement des paramètres ajustés de façon empirique. Ce point est la cause d'un débat sur l'appartenance de la DFT au domaine des méthodes *ab initio*.

D'une manière générale, on écrit l'énergie d'échange GGA sous la forme :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.86)$$

$s_{\sigma}$  est le gradient réduit de la densité électronique de spin  $\sigma$  :

$$s_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (1.87)$$

Il doit être interprété comme un paramètre d'inhomogénéité. Pour la fonction  $F$ , il en existe de deux classes. La première classe de fonction est issue d'une fonctionnelle développée par Becke [15], dans laquelle  $F$  est sous la forme :

$$F^B = \frac{\beta s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}} \quad (1.88)$$

$\beta$  est un paramètre qui a été ajusté par la méthodes des moindres carrés pour retrouver l'énergie d'échange des atomes de gaz rare. En plus de la condition sur les intégrales de  $h_X$  et  $h_C$ , le comportement asymptotique de la densité d'énergie d'échange exacte doit aussi être respecté. La fonctionnelle d'échange PW91 [16], utilisée dans cette thèse a été conçue suivant ce modèle. Dans la seconde classe de fonctionnelles d'échange, le fonction  $F$  est un polynôme de  $s_{\sigma}$ . A titre d'exemple voici l'expression de  $F$  pour la partie d'échange de la fonctionnelle de Perdew nommée P86 [17].

$$F^{P86} = \left( 1 + 1,296 \left( \frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^2 + 14 \left( \frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^4 + 0,2 \left( \frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^6 \right)^{1/15} \quad (1.89)$$

Elle ne contient pas de paramètre semiempirique. Dans la même famille on peut citer la fonctionnelle PBE [18] relativement récente. Les fonctionnelles de Becke (B86) [19], de Lacks et Gordon (LG)[20] comprennent des termes semiempiriques.

Les fonctionnelles de corrélation GGA ont des formes analytiques encore plus compliquées et la physique sur laquelle elles reposent n'est pas très évidente. Parmi les plus populaires on peut

citer la partie corrélation de la fonctionnelle de Perdew P86. Les paramètres qui en composent l'expression analytique ont été ajustés pour reproduire exactement l'énergie de corrélation de l'atome de néon. Celle de Perdew et Wang (PW91) ne contient aucun terme empirique. Celle qui est de loin la plus populaire des fonctionnelles de corrélation, la communauté scientifique la doit à Lee, Yang et Parr [21] (le deuxième article le plus cité en 2004 parmi ceux publiés par l'ACS<sup>3</sup> [9]). Dénommée traditionnellement LYP, elle a la particularité de ne pas être fondée sur le modèle de gaz uniforme d'électrons. Elle découle de l'expression de l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium calculée avec la fonction d'onde corrélée de Colle et Salvetti [22].

Il faut garder à l'esprit que toutes ces fonctionnelles de corrélation s'appuient sur des systèmes modèles dans lesquels il n'y a que de la corrélation dynamique. Les effets de corrélation statique ne sont, en principe, pas pris en compte.

### 1.2.4.3 Les fonctionnelles hybrides

La contribution de l'échange est nettement plus grande que celle de la corrélation. Il est donc important d'avoir une expression des plus précises pour l'échange. Par ailleurs, le problème de la méthode Hartree-Fock réside juste dans la description de la corrélation électronique. L'énergie d'échange d'un déterminant de Slater peut être calculée de façon exacte. On peut donc se demander pourquoi utiliser des fonctionnelles approchées pour cette contribution alors que l'on peut utiliser l'expression exacte de l'échange Hartree-Fock. On écrirait ainsi l'énergie  $E_{XC}$  :

$$E_{XC} = E_X^{HF} + E_C^{KS} \quad (1.90)$$

L'expression de  $E_X^{KS}$  s'obtient simplement en remplaçant les spin-orbitales  $\{\chi_i\}$  par les orbitales de Kohn-Sham  $\{\varphi_i\}$ . Malheureusement, cette approche ne donne pas les résultats escomptés. La dégradation, par rapport au calculs effectués avec des fonctionnelles d'échanges GGA, est même spectaculaire.

Cet échec d'un échange totalement Hartree-Fock est notamment dû à la différence entre les définitions de l'énergie d'échange-corrélation en *HF* et dans le formalisme de Kohn-Sham.  $E_{XC}[\rho]$  contient  $T_C[\rho]$ , la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système

---

3. American Chemical Society

fictif sans interactions, et pas uniquement  $E_{ncl}$  (voir l'expression 1.77). On contourne ce problème en incluant partiellement l'échange Hartree-Fock.

Par analogie avec la thermodynamique et les processus adiabatiques, on peut passer de l'énergie du système fictif à l'énergie du système réel de façon continue à l'aide d'un paramètre  $\lambda$  qui varie de 0 à 1. La densité est considérée invariante par rapport à  $\lambda$ . Ce principe porte le nom de *connexion adiabatique*. On peut alors écrire :

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (1.91)$$

Quand  $\lambda = 1$ , on est dans le cas du système réel et l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}$  peut être approchée à l'aide d'une fonctionnelle LDA ou GGA. Quand  $\lambda = 0$ , on est dans le système fictif sans interactions, et l'expression de  $E_{ncl}^{\lambda=0}$  se limite à l'échange exact *HF*. On doit faire une approximation pour aller plus loin. En admettant que  $E_{ncl}^\lambda$  varie linéairement avec  $\lambda$ , l'intégrale (1.91) mène à :

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2}E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2}E_{XC}^{\lambda=1} \quad (1.92)$$

En utilisant dans cette relation une fonctionnelle d'échange-corrélation LDA pour  $E_{XC}^{\lambda=1}$  et l'échange Hartree-Fock pour  $E_{XC}^{\lambda=0}$ , Becke a établi l'approche connue sous le nom de "*Half-and-Half*" [23]. Puis, l'étape suivante a été l'intervention de paramètres semiempiriques pour trouver la meilleure proportion d'échange *HF*. Ces travaux ont donné lieu à l'article [24] le plus cité en chimie (toujours d'après [9]) et à la fonctionnelle B3 :

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + bE_X^B + cE_C^{PW91} \quad (1.93)$$

Les paramètres optimisés pour cette fonctionnelle sont  $a = 0,20$  ;  $b = 0,72$  ;  $c = 0,81$ . La fonctionnelle qui a le plus de succès, B3LYP [25], consiste simplement à remplacer la fonctionnelle de corrélation PW91 par la fonctionnelle LYP. Des variantes de ces fonctionnelles ont été développées, avec des contributions de l'échange *HF* plus ou moins grandes, en fonction des propriétés que l'on cherche à calculer. Dans le cadre de cette thèse, nous aurons l'occasion d'utiliser différentes fonctionnelles hybrides, le but, nous le verrons plus loin, étant de voir l'influence de l'échange exact sur nos calculs. La fonctionnelle de Reiher B3LYP\* [26] est construite sur le même modèle que B3LYP, mais elle contient 15% d'échange Hartree-Fock au lieu de 20%. Pour

balayer un domaine plus grand de fraction d'échange HF nous avons eu recours à des fonctionnelles hybrides basées sur des fonctionnelles existantes avec des proportions d'échange local, non local et HF varié. Le logiciel *Gaussian* permet de personnaliser les fonctionnelles existantes. On utilise pour cela des paramètres internes, les *IOp* (*Internal Options*). La commande **IOp** avec les bons arguments permet de définir manuellement les coefficients des fonctionnelles sur le modèle suivant :

$$P_2 E_X^{HF} + P_1 (P_4 E_X^{\text{Slater}} + P_3 \Delta E_x^{\text{non local}}) + P_6 E_C^{\text{local}} + P_5 \Delta E_C^{\text{non local}} \quad (1.94)$$

Le choix d'une fonctionnelle avec correction GGA pour l'échange et la corrélation doit être fait pour que tout les coefficients servent. On décide de définir les différents coefficients avec les commandes :

- **IOp(3/76=mmmmnnnn)** où mmmm correspond à  $1000 \times P_1$  et nnnn à  $1000 \times P_2$ .
- **IOp(3/77=mmmmnnnn)** de la même façon pour  $P_3$  et  $P_4$ .
- **IOp(3/78=mmmmnnnn)** idem pour  $P_5$  et  $P_6$ .

### 1.2.5 La *self-interaction*

Revenons un instant sur les équations Hartree-Fock et plus spécialement sur les énergies des orbitales  $\varepsilon_i$ . En fonction des intégrales d'échange  $K_{ij}$  et coulombienne  $J_{ij}$ , leur expression est :

$$\varepsilon_i = h_i + \sum_j^N [J_{ij} - K_{ij}] \quad (1.95)$$

Pour chaque  $\varepsilon_i$ , la somme se fait sur toutes les spin-orbitales occupées et elle inclue également la spin-orbitale  $\chi_i$  elle même. Ainsi, même sur un système à un seul électron, son énergie contiendrait les termes coulombiens et d'échange avec lui-même ce qui n'a pas de sens physique. Cependant, si l'on regarde les expressions 1.30 et 1.32, on remarque que  $J_{ii} = K_{ii}$  et  $J_{ij} - K_{ij} = 0$  quand  $i = j$ . Ce phénomène d'interaction de l'électron dans la spin-orbitales  $\chi_i$  avec lui-même, que l'on appelle communément la *self-interaction* est donc évité en Hartree-Fock, de par la forme des expressions de  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$ . Dans le théorie de la fonctionnelle de la densité, l'interaction coulombienne est décrite par la fonctionnelle  $J[\rho]$  (cf. eq. 1.78). Dans son expression, il est clair que

même dans un système à un seul électron,  $J[\rho]$  ne sera pas nulle. L'échange, qui intervient dans l'expression de  $E_{XC}$  ne compense pas l'interaction coulombienne de la même façon qu'en  $HF$ . L'erreur de *self-interaction* (SIE) est donc présente en DFT, et sa correction doit être prise en compte dans la conception de fonctionnelles d'échange-corrélation. On peut rappeler l'expression de l'énergie comme une fonctionnelle de la densité :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{ext}[\rho] \quad (1.96)$$

Si l'on considérait l'exemple de l'atome d'hydrogène, seules les énergies cinétique et externe (celle due au potentiel créé par le noyau) doivent être présentes. Le terme  $J[\rho] + E_{XC}[\rho]$  doit être nul. Imposer cette condition est délicat dans le sens où, dans le schéma de Kohn-Sham, la fonctionnelle d'échange-corrélation doit être indépendante de  $J[\rho]$ , et on ne peut pas s'attendre à ce que  $J[\rho] = -E_{XC}[\rho]$  autrement que pour un système monoélectronique. On retiendra qu'il y a de la SIE d'échange et de corrélation dans les fonctionnelles approchées correspondantes. On peut voir dans le tableau 1.2, l'énergie pour l'atome d'hydrogène ainsi que la décomposition dans les différentes fonctionnelles de la densité.

| Fonctionnelle | $E_{tot}$ | $J[\rho]$ | $E_X[\rho]$ | $E_C[\rho]$ | $E_{XC}[\rho] + J[\rho]$ |
|---------------|-----------|-----------|-------------|-------------|--------------------------|
| SVWN          | -0,49639  | 0,29975   | -0,25753    | -0,03945    | 0,00277                  |
| BLYP          | -0,49789  | 0,30747   | -0,30607    | 0,0         | 0,00140                  |
| B3LYP         | -0,50243  | 0,30845   | -0,30370    | -0,00756    | -0,00281                 |
| BP86          | -0,50030  | 0,30653   | -0,30479    | -0,00248    | -0,00074                 |
| BPW91         | -0,50422  | 0,30890   | -0,30719    | -0,00631    | -0,00460                 |
| HF            | -0,49999  | 0,31250   | -0,31250    | 0,0         | 0,0                      |

TAB. 1.2 – Énergie des différentes fonctionnelles pour l'atome d'hydrogène (en  $E_h$ )

$E_{XC}[\rho] + J[\rho]$  représente l'erreur dues à la *self-interaction*. Elle est de l'ordre du millième de hartree pour l'hydrogène. Seule la méthode  $HF$  donne une énergie exacte de  $-0,5 E_h$ . On remarquera également que B3LYP, BP86 et BPW91 donnent une énergie inférieure à la valeur exacte, ce qui est en contradiction avec le principe variationnel. Ceci est directement lié au fait que les orbitales de Kohn-Sham n'ont pas la même signification que les orbitales Hartree-Fock. On voit aussi que seule la fonctionnelle LYP donne une bonne valeur pour l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle de corrélation LYP est exempte de *self-interaction*.

Perdew et Zunger [27] ont conçu une forme des fonctionnelles approchées pour lesquelles la *self-interaction* est corrigée, On parle généralement de SIC-DFT (*self-interaction corrected*). Le principe consiste à forcer individuellement les orbitales de Kohn-Sham de respecter la condition sur  $J$  et  $E_{XC}$ . Cette procédure implique que l'on définisse un potentiel différent pour chaque orbitale de KS, ce qui introduit un certain nombre de complications. La correction de Perdew-Zunger est donc peu utilisée. Ce qui est surprenant dans cette technique, est qu'elle améliore grandement les calculs sur les atomes mais le calcul sur les molécules est hasardeux. En effet, Goedecker et Umrigar [28] ont observé que l'énergie et la structure obtenues n'étaient pas systématiquement celles de l'état fondamental. On ne connaît pas exactement les raisons de cette dégradation. De la même façon, l'importance des effets dus à l'erreur de *self-interaction* dans les calculs DFT en général, n'est pas encore très clairement établie. Cependant, il est certain que la SIE peut avoir des conséquences importantes. Récemment Cremer *et al.* ont proposé une interprétation de la SIE [29, 30]. Ils ont réalisé des études comparatives de la densité calculée avec la DFT, la SIC-DFT et des méthodes basées sur la fonction d'onde (MPn, CCSD(T)). A partir de ces observations, ils ont déterminé la part de SIE dans chaque fonctionnelle étudiée. D'une manière générale, les fonctionnelles GGA présentent moins d'erreur de *self-interaction* que les LDA. Elle est plus importante dans les fonctionnelles de corrélation. La conclusion la plus frappante dans leurs études est que la SIE est responsable de la prise en compte de la corrélation non-dynamique dans la DFT. En effet, il était déjà établi que la corrélation à longue portée et l'échange était intimement liés [31]. Cremer *et al.* ont établi le rôle de l'erreur de *self-interaction* sur la fonctionnelle d'échange dans la prise en compte des effets de corrélation statique. La DFT permet de reproduire de façon plus ou moins artificielle cette corrélation. Il faut noter qu'il est nécessaire d'utiliser une fonctionnelle hybride avec une grande proportion d'échange *HF* pour mieux décrire ce phénomène.

### 1.2.6 La DFT et les états excités

La DFT, à ses premières heures, était considérée comme une théorie de l'état fondamental. Le principe de Hohenberg-Kohn a bien été défini pour la densité de ce dernier, à condition qu'il soit non dégénéré. L'un des conséquence de la méthode de Kohn-Sham était d'étendre le principe

de Hohenberg-Kohn aux états dégénérés [11]. De la même façon, on peut étendre sa validité aux états excités de basse énergie. Cette extension de son domaine d'application a été évoquée par Gunnarsson [32], considérant que la DFT est applicable au plus bas état de chaque symétrie d'espace et de spin. Ainsi, on peut calculer par exemple la différence d'énergie entre les deux états électroniques  ${}^3B_1$  et  ${}^1A_1$  de  $\text{NiO}_2$  en admettant qu'ils constituent deux « états fondamentaux », chacun dans une symétrie particulière. On prend pour cela des déterminants de Kohn-Sham correspondant aux symétries que l'on veut considérer (on parle en général de méthode  $\Delta\text{SCF}$ ). Cette technique est couramment utilisée et, même si elle n'a pas de justification formelle, est applicable même aux états excités de basse énergie d'une même représentation, pourvu qu'ils soient descriptibles avec un seul déterminant.

Si l'efficacité de la méthode  $\Delta\text{SCF}$  est établie de façon empirique, la TDDFT (*time-dependent DFT*) a des fondements théoriques rationnels [33], puisqu'elle est issue de la mécanique quantique non stationnaire. L'avantage de la TDDFT est également qu'elle est implémentée dans de plus en plus de logiciels de calcul de structure électronique, et notamment dans *Gaussian*.

Les bases théoriques de la TDDFT sont relativement compliquées et nous n'entrerons pas dans les détails. On s'intéresse en fait à la forme de la réponse d'un système à une perturbation dépendante du temps. On utilise le fait que la fonction de réponse linéaire dépendant de la fréquence d'un système finie, en fonction d'une perturbation dépendante du temps possède des asymptotes verticales exactement aux énergies d'excitations du système non perturbé. Dans un système décrit par sa densité électronique, la polarisabilité moyenne en fonction de la fréquence de la perturbation  $\alpha(\omega)$  est reliée aux excitations électroniques par :

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (1.97)$$

où  $\omega_I$  est l'énergie d'excitation pour une transition de l'état  $\Psi_0$  à  $\Psi_I$  et la somme se fait sur tous les états excités.  $f_I$  représente la force d'oscillateur. Ainsi connaître la polarisabilité en fonction du temps de notre système dans l'état fondamental permet de connaître les énergies d'excitations.

### 1.3 Brefs rappels sur les calculs relativistes

L'opérateur hamiltonien (*cf.* éq. 1.3) 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. Rappelons que l'effet relativiste se manifestent dans la masse d'une particule par :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.98)$$

On peut négliger cette effet pour beaucoup d'atomes. Mais lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons, à commencer par ceux de coeur, devient assez élevée pour que 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, pour un électron de coeur de l'atome de mercure elle est de 1,23  $m_0$ . En plus de l'effet sur la masse de l'électron, une vitesse élevée pour un particule chargée induit un moment orbitaire grand donc un champs magnétique non négligeable. Son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons conduit à un éclatement des niveaux d'énergie dégénérés. On parle de couplage spin-orbite.

Pour tenir compte de ces effets, l'hamiltonien « traditionnel » est remplacé par un hamiltonien à quatre composantes appelé hamiltonien de Dirac. On parle de quatre composantes parce que les trois variables d'espace et la variable de spin sont prises en compte explicitement. Nous ne parlerons pas de la partie spin-orbite de ces effets car nous n'avons pas eu l'occasion de les estimer. En effet, les méthodes de résolution de l'hamiltonien de Dirac demande des ressources informatiques que nous n'avons pas.

Les manifestations de la partie scalaire des effets relativistes concernent d'abord la localisation des électrons. Le rayon de Bohr, dont l'expression contient la masse électronique au dénominateur, diminue avec l'effet relativiste, on parle de contraction relativiste. La conséquence principale se voit sur la charge effective du noyau. En effet, si les électrons de coeur sont plus proches du noyau, l'effet d'écran est plus important et la charge effective du noyau diminue. Les électrons des couche externes tendent donc, au contraire de ceux de coeur, à être plutôt diffus.

Du point de vue du calcul de chimie quantique, il y a deux façons de tenir compte de ce phénomène. La première consiste à considérer que les électrons de coeur ne participent pas aux

recouvrements qui gouvernent la chimie moléculaire et de les décrire uniquement par leurs effets sur la charge effective du noyau. On parle de pseudo-potentiels. Ils ont l'avantage de simplifier les calculs puisqu'on ne considère explicitement que les électrons de valence. L'inclusion des effets relativistes scalaires est plutôt simple puisqu'ils interviennent dans le potentiel effectif du cœur. Les électrons de valences sont traités explicitement à l'aide d'une base atomique optimisée pour l'expression d'un pseudo-potentiel donné. On peut citer à titre d'exemples les pseudo-potentiels de Stoll *et al.* souvent nommés « SDD » [34] et « Lanl2dz » par Hay *et al.* [35, 36, 37]. Il existe également des méthodes sans pseudo-potentiel pour lesquelles on explicite tout les électrons. C'est le cas de la transformation de Douglas–Kroll–Hess (DKH) [38, 39], qui permet de tenir compte de façon approchée des effets relativistes scalaires (effets de Darwin). Elle donne des résultats très satisfaisants sans augmentation significative du temps de calcul.

## 1.4 Vers une vision plus « chimique » du problème

En terme de description de la liaison chimique la DFT souffre des mêmes lacunes que toutes les méthodes de calculs d'orbitales. Les fonctions d'ondes définies dans l'espace de Hilbert nous donnent peu d'informations locales. Il existe des méthodes complémentaires – une fois la fonction d'onde déterminée – pour étudier la structure d'une molécule. L'analyse NBO (*Natural Bond Orbital*) consiste à utiliser une base d'orbitales qui permet de mettre en valeur les liaisons et les paires libres selon le schéma de Lewis.

### 1.4.1 L'analyse NBO (*Natural Bond Orbital*)

L'hybridation d'orbitales est une façon de se servir de la fonction d'onde pour avoir une interprétation directionnelle des liaisons de chaque atome et conforter le chimiste en donnant une cohérence physique à la théorie de Lewis. On peut résumer le principe en une transformation de base avec des critères d'énergies, de recouvrements, ou de populations pour que les orbitales ainsi obtenues aillent dans les directions données par la théorie VSEPR. Les orbitales naturelles de liaison (NBO) sont, soit des orbitales hybrides seules – on parle alors de paires libres – soit des combinaisons linéaires d'orbitales hybrides centrées sur deux ou trois atomes – les liaisons bi et tricentriques. La procédure (Reed, Foster et Weinhold [40, 41]) qu'utilise le programme NBO

s'inspire de McWeeny et Del Re [42] qui avaient défini les orbitales hybrides comme les vecteurs propres de chaque bloc atomique de la matrice densité  $P$  :

$$P = \begin{bmatrix} P_{AA} & P_{AB} & \cdots & P_{AL} & \cdots \\ P_{BA} & P_{BB} & \cdots & P_{BL} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \\ P_{LA} & P_{LB} & \cdots & P_{LL} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

$P_{AA}$  est le bloc correspondant aux orbitales de l'atome A. En fait,  $P_{AA}$  est diagonalisée en tenant compte de la matrice de recouvrement associée  $S_{AA}$ . Les blocs bicentriques permettent de décrire les liaisons comme des combinaisons linéaires d'orbitales hybrides, et de connaître les paramètres d'hybridation.

$$\sigma_{AB} = c_A \mathbf{h}_A^{(i)} + c_B \mathbf{h}_B^{(j)}$$

où le rapport entre les coefficients  $c_A$  et  $c_B$  est considéré comme une mesure de la polarité de la liaison A-B. Une molécule n'est pas figée dans une structure de Lewis et NBO donne par défaut la forme limite qui a le plus grand poids. La population des orbitales naturelles de liaison est très importante car elle renseigne sur la pertinence de cette structure. On peut distinguer les orbitales de type Lewis pour lesquelles la population est proche de 2, et celles de type non-Lewis pour lesquelles elle est proche de 0. Plus ces populations sont proches de 2 et 0, plus la structure de Lewis est favorisée.

En plus de la structure de Lewis d'une molécule à partir de la fonction d'onde, NBO permet d'avoir une distribution des charges moins arbitraire que celle donnée par Mulliken. Il est aussi possible de connaître la contribution de chaque liaison ou paire libre au moment dipolaire total.

Pour les systèmes à couche ouverte [43], le calcul est réalisé sur la base des spin-orbitales. La limite de population pour une orbitale de type Lewis est alors proche de 1. Le concept de paires pourrait alors être remis en cause. En fait, les deux systèmes  $\alpha$  et  $\beta$  sont étudiés séparément et on regroupe les couples d'orbitales de même type.

L'aspect local de la NBO repose uniquement sur un choix d'orbitales, mais on reste dans l'espace de Hilbert. L'étude topologique des fonctions locales permet de travailler directement

dans notre espace euclidien, une fois ces fonctions déduites de  $\Psi$ .

### 1.4.2 La topologie de la densité électronique

La fonction locale de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est une réalité tangible de la chimie. De plus, elle est facilement déductible de la fonction d'onde d'un système. Elle permet donc d'en faire des interprétations pertinentes si l'on écarte les extrapolations arbitraires. Dans la théorie des atomes dans les molécules (AIM), Bader a développé l'usage des concepts de la topologie pour étudier la fonction densité [44]. Ils permettent de délimiter de façon objective l'espace dans lequel elle est définie,  $\mathbb{R}^3$ .

#### 1.4.2.1 Quelques notions de topologie appliquées à $\rho(\mathbf{r})$

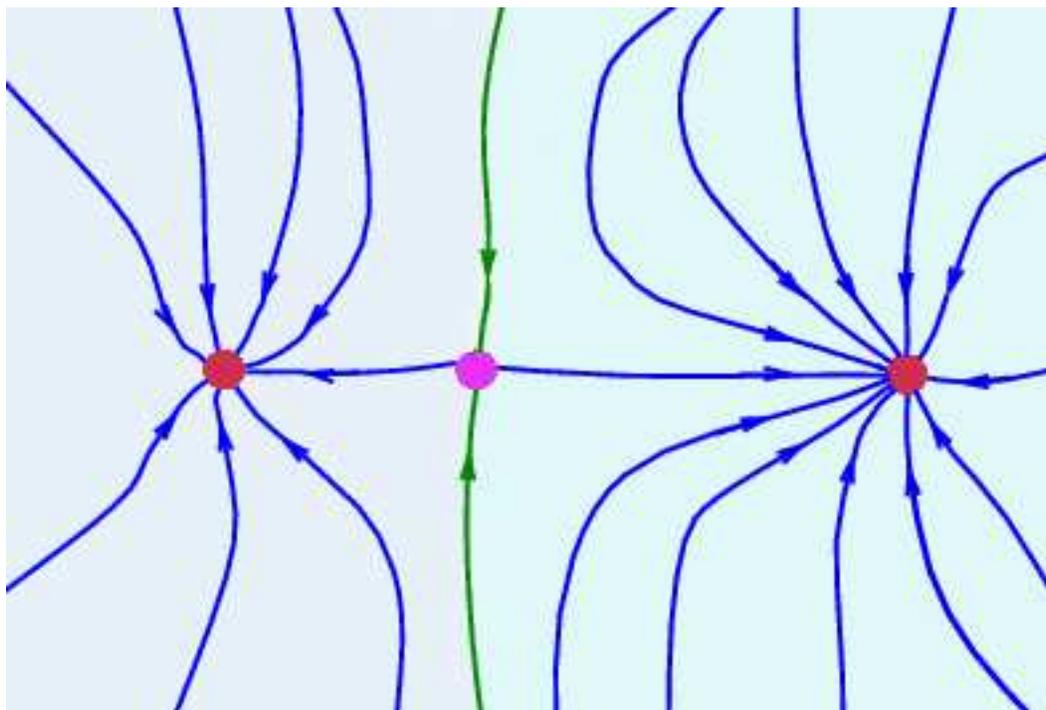
Le gradient de la fonction densité permet de définir un champ de vecteurs liés sur  $\mathbb{R}^3$ . On prend la précaution toutefois de modifier la fonction densité de telle sorte que son gradient soit continu au voisinage des noyaux. Cet artifice n'a aucune influence sur le calcul.

Les points pour lesquels ce gradient est nul sont appelés points critiques. On caractérise ces points par la matrice hessienne de la densité. En fonction du nombre de valeurs propres non nulles et de leur signe on peut classer ces points critiques. On notera les attracteurs qui sont des maxima locaux pour lesquels les trois valeurs propres sont négatives et les points selles dont l'une des valeurs propres possède un signe différent des deux autres.

La notion de trajectoire est importante. Elle est définie à partir d'un point en suivant le gradient jusqu'à une limite éventuelle. Une région de l'espace pour laquelle les trajectoires de tous les points convergent vers un même attracteur est appelée bassin.

L'ensemble des points n'appartenant pas à un bassin est une séparatrice.

La figure 1.2 illustre les objets importants de la topologie. On peut y voir deux bassins d'attracteur, et une séparatrice au milieu. Les lignes fléchées sont des trajectoires. Le point au centre est un point selle.

FIG. 1.2 – *Portrait de phase d'un système dynamique*

#### 1.4.2.2 Propriétés topologiques de la fonction densité

Les attracteurs de la fonction densité sont situés en général sur les noyaux. L'atome est défini par son noyau et le bassin correspondant (atome topologique). La charge nette d'un atome dans son bassin  $\Omega$  sera définie comme

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\tau$$

avec  $Z_{\Omega}$  la charge nucléaire. Les contributions atomiques aux moments multipolaires, à la densité de spin, l'énergie atomique en fonction de l'énergie cinétique et du viriel, peuvent être calculées de cette manière.

Lorsque deux trajectoires issues d'un point selle convergent vers deux attracteurs, on définit entre eux un chemin de liaison. Les deux atomes concernés sont liés et le point selle est appelé point critique de liaison.

Bader a également proposé des critères pour caractériser les différents types de liaison avec le signe du laplacien de  $\rho$  au point critique de liaison.  $\nabla^2\rho$  positif indique une interaction que Bader qualifie de « *Closed-Shell* » (ionique, liaison H, van der Waals) alors qu'un laplacien négatif caractérise une liaison à électrons partagés, « *Shared-Electrons* », (covalente).

Bien qu'elle fournisse une définition objective des atomes dans la molécule, la théorie AIM possède ses limites. La fonction densité ne permet pas d'avoir d'informations sur l'appariement électronique. La fonction de localisation de paires ELF (Electron Localization Fonction) permet de proposer une description complète de la liaison chimique.

### 1.4.3 La topologie de la fonction ELF

#### 1.4.3.1 Description de la fonction ELF

La liaison étant la mise en commun de deux électrons de spins antiparallèles, Becke et Edgecombe [45] ont conçu une fonction locale qui décrit l'appariement des électrons : la fonction ELF. Elle est issue de la probabilité conditionnelle,  $P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ , d'avoir un électron de spin  $\sigma$  en  $\mathbf{r}'$  et un autre de même spin en  $\mathbf{r}$  :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{\pi_{\sigma\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}$$

$\pi_{\sigma\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$  est la densité de paires de même spin. Elle est définie de façon analogue à  $\rho_2(\mathbf{x},\mathbf{x}')$  avec comme contrainte :  $\sigma = \sigma'$ . Savin *et al.*[46] ont réinterprété le laplacien de cette expression,  $D_{\sigma}(\mathbf{r})$ , comme la différence entre l'énergie cinétique définie positive du système de fermions (fonctionnelle  $T_s$  de l'équation de Kohn-Sham) et celle du système de bosons de même densité (fonctionnelle de von Weizsacker).

$$D_{\sigma}(\mathbf{r}) = T_s(\mathbf{r}) - T_{VW}(\mathbf{r})$$

En d'autre terme,  $D_{\sigma}(\mathbf{r})$  mesure localement la répulsion de Pauli.

Pour avoir une fonction qui ne dépend pas de la densité, on prend le rapport de  $D_{\sigma}(\mathbf{r})$  à une grandeur équivalente  $D_{\sigma}^0$  pour une système de référence : le gaz homogène d'électrons. La fonction ELF est alors définie par [47] :

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_{\sigma}(\mathbf{r})}{D_{\sigma}^0}\right)^2}$$

Dans les régions où  $\eta(\mathbf{r}) \approx 0$  la répulsion de Pauli est très forte, il y a peu d'appariement d'électrons. Là où  $\eta(\mathbf{r}) \approx 1$ , c'est l'inverse, les électrons sont appariés.

### 1.4.3.2 La structure par la topologie de la fonction ELF

La fonction ELF présente des bassins d'attracteurs de plusieurs sortes. Les bassins de cœur sont centrés sur le noyaux (ils sont ponctuels si la valence est 1s). Les bassins de valence sont caractérisés par leur ordre synaptique, c'est à dire le nombre de bassins de cœur qui leur sont connectés. Le tableau 1.3 présente la classification des différents bassins de valence.

| ordre synaptique | nomenclature   | symbole              | liaison               |
|------------------|----------------|----------------------|-----------------------|
| 1                | monosynaptique | $V(X_i)$             | paire libre           |
| 2                | disynaptique   | $V(X_i, Y_i)$        | liaison bicentrique   |
| $\geq 3$         | polysynaptique | $V(X_i, Y_i, \dots)$ | liaison polycentrique |

TABLE 1.3 – *Nomenclature des bassins de valence*

On peut par l'ordre synaptique connaître la nature des liaisons de notre système. Les bassins monosynaptiques ne sont connectés qu'à un seul bassin de cœur, ils représentent des paires libres. Une liaison entre deux atomes est révélée par un bassin disynaptique connecté à leurs deux bassins de cœur [48, 49, 50].

La figure 1.3-a représente les isocourbes de la fonction ELF pour AlOH (pour des valeurs croissantes du bleu vers le rouge). On peut y voir la séparation des bassins pour différentes valeurs de  $\eta(\mathbf{r})$ . 1.3-b montre les isosurfaces pour  $\eta(\mathbf{r}) = 0,80$ . On remarque clairement les régions d'appariement correspondant aux paires libres (verts pour O, magenta pour Al) ainsi que la liaison avec H (en bleu). Cette dernière est particulière car son bassin est monosynaptique ; il est dit hydrogéné (typique d'une liaison avec H). L'absence de bassin disynaptique entre Al et O révèle le caractère très polaire de la liaison. Le rattachement du bassin hydrogéné à celui de l'oxygène pour une grande valeur de la fonction, indique que l'échange est important entre  $V(O)$  et  $V(H,O)$  et confirme la stabilité du fragment  $OH^-$ .

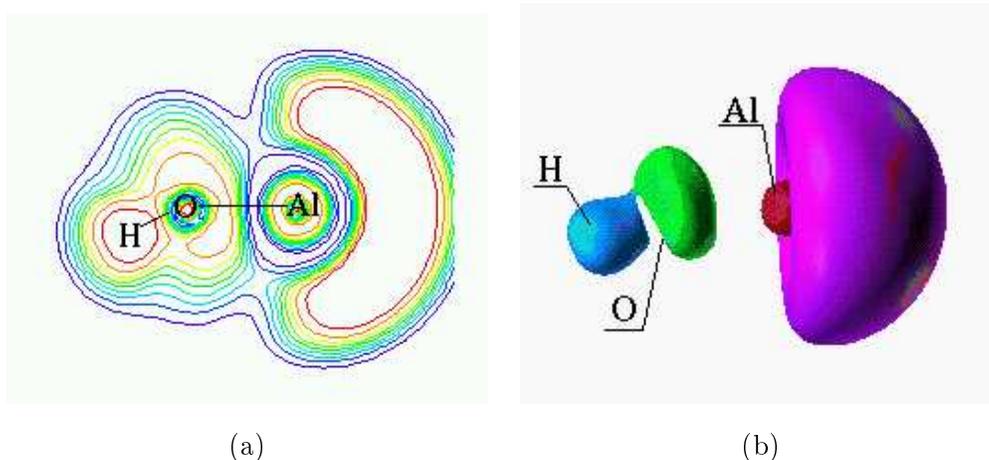


FIG. 1.3 – Représentations de la fonction ELF pour AlOH

## 1.5 Dispositif expérimental et notions de spectroscopie

Dans cette partie, j'aborderai les notions qui touchent à la partie expérimentale de ma thèse. Elle consiste en l'étude des produits de la réaction du nickel sous forme atomique avec l'oxygène, en matrice cryogénique de gaz rare et plus particulièrement dans le néon. Après quelques brefs rappels sur les vibrations moléculaires et les transitions électroniques, je décrirai les spécificités du matériel utilisé et les particularités de l'isolation en matrice.

### 1.5.1 Les vibrations Moléculaires

Dans un état électronique donné, une molécule a une structure d'équilibre et est caractérisée par ses propriétés vibrationnelles. En effet, dans un minimum local de la surface de potentiel, le déplacement des noyaux implique une augmentation de l'énergie. Si l'on fait l'approximation de Born-Oppenheimer en considérant l'énergie électronique en fonction de la position des noyaux comme un potentiel externe, on peut résoudre l'équation de Schrödinger pour le système de noyaux. On trouve de façon analogue aux électrons des niveaux d'énergie quantifiés qui correspondent aux vibrations des noyaux autour de leur position d'équilibre.

### 1.5.1.1 Les diatomiques

Le système le plus simple pour illustrer les vibrations moléculaires est le cas des molécules diatomiques. En effet, la seule coordonnée interne est la distance internucléaire  $R$ . On fait souvent l'approximation harmonique qui consiste à considérer qu'au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre  $R_e$  l'énergie potentielle externe (celle induite par le système électronique) varie de façon quadratique :

$$V(x) = \frac{1}{2}k(x)^2 \quad \text{avec } x = R - R_e \quad (1.99)$$

On reconnaît l'analogie avec le modèle physique du ressort, avec  $k$  qui correspondrait à sa constante de raideur. Effectivement,  $k$  est assimilé à la force de la liaison puisqu'en première approximation une liaison forte correspondrait à un puits de potentiel étroit et donc une constante  $k$  élevée. L'énergie solution de l'équation de Schrödinger pour ce système de noyaux s'écrit :

$$E_v = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right) = h c \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec } v \in \mathbb{N} \quad (1.100)$$

$\nu$  est l'équivalent classique de la fréquence propre de vibration, et est reliée à la constante de force :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{12}}} \quad (1.101)$$

$\mu_{12}$  est la masse réduite de l'oscillateur. Pour deux noyaux de masses  $m_1$  et  $m_2$  elle est de  $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ . Il est de coutume en spectroscopie infrarouge de parler en nombre d'onde  $\omega$  et d'utiliser l'unité  $\text{cm}^{-1}$  pour exprimer les niveaux d'énergie vibrationnelles :

$$\frac{E_v}{hc} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.102)$$

Dans l'approximation harmonique, les niveaux vibrationnels sont espacés de la même énergie  $\omega_e$ . On associe évidemment à ces énergies des fonctions d'ondes nucléaires  $\Psi'_v$ . La probabilité d'une transition entre deux niveaux vibrationnels décrits respectivement par les fonctions  $\Psi'_{v=i}$  et  $\Psi'_{v=j}$  est lié au moment de transition entre ces deux niveaux ; son expression est :

$$R_{i \rightarrow j} = \langle \Psi'_{v=i} | \mu | \Psi'_{v=j} \rangle \quad (1.103)$$

$R_{i \rightarrow j}$  est nul lorsque le moment dipolaire est nul, c'est le cas des molécules diatomiques homonucléaires. Elles ne donnent donc jamais lieu à des transitions donc à des absorptions dans l'infrarouge. Pour une molécule hétéronucléaire, le moment dipolaire varie avec la position des noyaux. Si l'on développe l'expression de  $\mu$  en fonction du déplacement  $x$  en série de Taylor par rapport à la position d'équilibre (indicée e), on a :

$$\mu(x) = \mu_e + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_e x^2 + \dots \quad (1.104)$$

Le moment de transition devient donc :

$$R_{i \rightarrow j} = \mu_e \langle \Psi'_{v=i} | \Psi'_{v=j} \rangle + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e \langle \Psi'_{v=i} | x | \Psi'_{v=j} \rangle + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_e \langle \Psi'_{v=i} | x^2 | \Psi'_{v=j} \rangle + \dots \quad (1.105)$$

Les fonctions propres d'un même hamiltonien sont orthogonales entre elles donc le premier terme est nul. Le terme d'ordre 1 n'est non nul qu'entre les niveaux vibrationnels voisins c'est-à-dire pour  $\Delta v = \pm 1$ . Les autres termes sont en général très petits ; dans l'approximation harmonique du moins. Ainsi, la règle de sélection impose que l'on voit dans un spectre les transitions entre niveaux voisins, c'est-à-dire puisqu'ils sont espacés de la quantité énergétique correspondant à  $\omega$ , un seul pic pour une vibration (on parle de fondamentale).

Dans la pratique nous ne sommes pas dans l'approximation harmonique et un certain nombre de phénomènes viennent s'ajouter au modèle que nous avons vu. Il y a deux sources d'anharmonicité qui ont des effets différents. L'anharmonicité dite « électrique » est due au fait que les termes en  $x^2$  et plus dans le développement du moment dipolaire ne sont plus négligeables. Les règles de sélections sont alors modifiées et les transitions pour  $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$  sont alors actives. On les appelle les harmoniques. L'anharmonicité dite « mécanique » vient du fait que la courbe de potentiel au voisinage du point d'équilibre ne peut toujours être approchée par une fonction en  $x^2$ . On sait que ce n'est pas le cas lorsqu'on s'éloigne suffisamment ; la forme des courbes de dissociation d'une molécule diatomique en est l'exemple typique. Dans certains systèmes, même près du fond de puits, on est loin du modèle en  $x^2$ . Pour résoudre l'équation de Schrödinger des noyaux il faut une expression analytique de la surface de potentiel, même approchée. Pour améliorer le modèle harmonique, il faut garder à l'esprit que c'est un développement limité de la

surface de potentiel tronqué de façon grossière. Si l'on rajoute le terme en  $x^3$  à  $V(x)$  on a une expression différente pour le terme spectral :

$$\frac{E_v}{hc} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1.106)$$

On ajoute donc à l'expression des niveaux d'énergie vibrationnelle un terme  $\omega_e x_e$  qui tend à faire se rapprocher ces derniers quand  $v$  augmente. En effet, ce terme  $\omega_e x_e$ , que l'on appelle la constante d'anharmonicité, est logiquement toujours positif. L'anharmonicité mécanique modifie également légèrement la règle de sélection sur  $\Delta v$  mais l'effet est minime. Les effets les plus marquants sont en fait visibles pour des molécules polyatomiques qui possèdent plusieurs de degrés de liberté.

### 1.5.1.2 Les vibrations des molécules polyatomiques

Pour décrire le mouvement de plusieurs atomes, lorsqu'il n'y a ni rotation ni translation, il est d'usage d'utiliser le système de coordonnées internes. Pour une molécule à  $N$  atomes, on limite ainsi le nombre de coordonnées à  $3N - 6$  ( $3N - 5$  pour les molécules linéaires) au lieu de  $3N$ . La molécule est alors définie par ses longueurs de liaisons, ses angles tri-atomiques et ses angles dièdres. Pour un état électronique donné, la surface de potentiel est une fonction définie dans cet espace à  $3N - 6$  (ou  $5$ ) dimensions. Si l'on fait l'approximation que les mouvements moléculaires ont une faible amplitude, les mouvements angulaires peuvent être décrits par des vecteurs et chaque coordonnée interne  $S_t$  peut être décrite comme une combinaison linéaire des  $3N$  coordonnées cartésiennes.

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} \xi_i \quad (1.107)$$

$\xi_i$  correspond à l'un des  $3N$  vecteurs de déplacement des noyaux dans l'espace. On a  $3N - 6$  coordonnée internes  $S_t$ . Les coefficients  $B_{ti}$  définissent une matrice de passage  $3N \times (3N - 6)$  entre les deux systèmes de coordonnée.

La résolution de l'équation de mouvement des noyaux et la détermination des modes de vibration passe par la détermination d'une matrice  $\mathbf{G}$ . Nous ne traiterons pas la résolution mais une description détaillées peut être trouvée dans l'ouvrage de Wilson, Decius et Cross [51]. La

matrice  $\mathbf{G}$  est une matrice carrée  $(3N - 6) \times (3N - 6)$  qui représente les déplacements de noyaux dans le système de coordonnées internes pondéré par leur masse réduit :

$$G_{tt'} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{m_i} B_{ti} B_{t'i} \quad (1.108)$$

La résolution d'une équation séculaire mettant en jeu également la matrice  $\mathbf{F}$  des constantes de force conduit à la diagonalisation de  $\mathbf{G}$ . On passe du système de coordonnées internes aux coordonnées normales qui correspond à des mouvements symétriques. Ils définissent les déplacements induits par les modes propres de vibrations. La fonction d'onde vibrationnelle peut être séparée, dans l'approximation harmonique, en  $3N-6$  fonctions d'une seule coordonnée normale. Les énergies vibrationnelles s'écrivent ainsi :

$$\frac{1}{hc} \sum_{i=1}^{3N-6} E(v_i) = \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (1.109)$$

$d_i$  est le degré de dégénérescence du niveau  $i$ . On a donc, pour chaque molécule, un ensemble de  $3N-6$  fréquences harmoniques  $\omega_i$ .

L'énergie due à l'anharmonicité au premier ordre dans les molécules polyatomiques se manifeste sous la forme de termes croisés :

$$+ \sum_{i \leq j} X_{ij} \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left( v_j + \frac{d_j}{2} \right) \quad (1.110)$$

Les termes  $X_{ij}$  représente l'anharmonicité croisée. Pour un même mode, c'est-à-dire lorsque  $i=j$ ,  $X_{ii}$  correspond à l'anharmonicité  $-\omega_e x_e$  (le signe négatif est mis par convention dans les diatomiques.)

L'intensité des pics observés pour chaque mode est fonction, par l'intermédiaire du moment de transition, de la variation du moment dipolaire causée par les déplacements nucléaires du mode donné. Ainsi, dans les systèmes centro-symétriques, les modes correspondant aux représentations symétriques par rapport à l'opération d'inversion (ceux indicés  $g$  pour *gerade*), sont inactifs en spectroscopie d'absorption.

### 1.5.2 Transitions Électroniques. Règles de Sélection

D'une manière générale, les écarts entre niveaux électroniques sont dans des domaines d'énergie plus grand que ceux des fondamentales des modes de vibrations. S'il l'on regarde dans une région allant du proche infrarouge aux plus hautes énergies, on peut voir les transitions électroniques plus ou moins intenses selon la symétrie des états qu'elles mettent en jeu.

En spectroscopie d'absorption, on peut tirer partie assez facilement des mesures d'intensité, qui peuvent contenir des informations supplémentaires comme la nature des transitions impliquées. L'intensité de ces pics dépend de la probabilité de la transition électronique associée. Pour avoir une estimation de ces probabilités on se fie aux règles dites de sélection.

#### 1.5.2.1 Les règles de sélection pour les molécules diatomiques

Pour les molécules diatomiques on peut encore définir un moment angulaire orbital sous la forme d'un nombre quantique  $\Lambda$ , puisque les symétries  $D_{\infty h}$  et  $C_{\infty v}$  comprennent des axes de rotation d'ordre infini. Ainsi, les  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , etc. . . sont des appellations d'orbitales dont le moment angulaire  $\lambda$  est 0, 1, 2, etc. . . La résultante de ces moments angulaires orbitaux permet de définir le nombre quantique  $\Lambda$  pour un état donné. On nomme ces états de la même façon que les orbitales mais avec des majuscules :  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$  . . . La première règle de sélection permet des transitions pour lesquelles  $\Delta\Lambda = 0$  et  $\pm 1$ . Ainsi, on verra les transitions  $\Sigma \rightarrow \Sigma$ ,  $\Sigma \rightarrow \Pi$  mais pas  $\Sigma \rightarrow \Delta$ . La deuxième règle porte sur la multiplicité de spin. Seules les transitions entre des états de même spin sont permises :  $\Delta S = 0$ .

#### 1.5.2.2 Les règles de sélection pour les molécules polyatomiques

La règle concernant le spin ( $\Delta S = 0$ ) reste toujours valable pour les molécules polyatomiques. Mais on ne peut plus définir le moment angulaire orbital par un nombre quantique. On utilise la symétrie de la fonction d'onde électronique des deux états concernés. En effet, chaque fonction d'onde appartient à une représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule. Pour la fonction d'onde  $\Psi_i$ , la représentation irréductible à laquelle elle appartient est notée  $\Gamma(\Psi_i)$ . Si l'on définit le moment de transition de l'état  $\Psi_i$  à l'état  $\Psi_j$ , il s'écrit comme pour la fonction d'onde nucléaire (*cf.* eq. 1.103) :

$$R_{i \rightarrow j} = \langle \Psi_i | \mu | \Psi_j \rangle \quad (1.111)$$

Pour une transition électronique autorisée,  $R_{i \rightarrow j}$  doit être non nul et la condition de symétrie correspondante est :

$$\Gamma(\Psi_i) \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\Psi_j) = A \quad (1.112)$$

$A$  étant la représentation irréductible totalement symétrique. Pour les états appartenant à des représentations dégénérées, le produit direct doit juste contenir  $A$ . Le moment dipolaire  $\mu$  est un vecteur et ses composantes sont indiquées dans les tables de caractères ( $T_x$ ,  $T_y$ , et  $T_z$ ).

Ces règles ne sont pas catégoriques. Elles donnent une idée de la probabilité d'une transition et, du point de vue statistique, de l'intensité du signal correspondant. D'une manière grossière, on peut dire qu'on ne verra pas les transitions interdites de spin et par symétrie ; les transitions interdites selon un critère et permises selon l'autre auront des intensités moyennes ; et celles totalement permises auront une grande intensité.

### 1.5.3 Spectroscopie en matrice de gaz rare

L'isolation en matrice de gaz rare est un procédé de piégeage à l'état solide de molécules très réactives ou de très courte durée de vie, en vue de son étude par spectroscopie d'absorption. Nous proposons ici une présentation succincte du dispositif pour mettre en avant les spécificités des études de composés dans cet environnement particulier. Plus d'informations sur le montage expérimental (fig. 1.4) conçu au laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité, par Laurent Manceron et Delphine Danset, sont disponibles dans la thèse de doctorat de Delphine Danset [52].

#### 1.5.3.1 La formation de l'échantillon

L'échantillon est formé de la façon suivante : les partenaires que l'on cherche à faire interagir sont cocondensés sur un miroir en cuivre optiquement poli et rhodié par dépôt électrochimique et qui est à une température suffisamment basse pour que le gaz rare utilisé soit à l'état solide ; pour le néon, on est à 3K. L'oxygène est injecté dans un excès de gaz rare. Dans nos manipulations, l'oxygène est dans des proportions allant de 200 à 2000 ppm dans le néon.

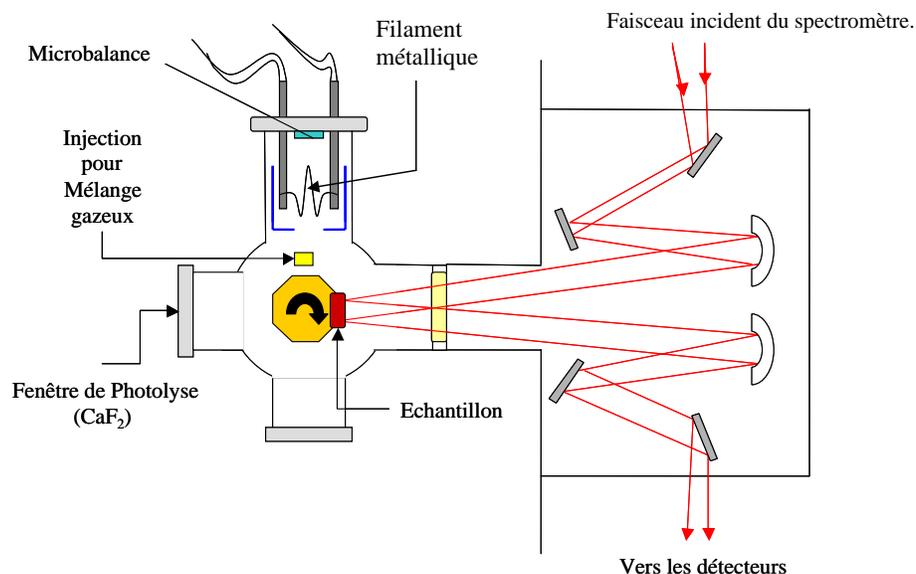


FIG. 1.4 – Schéma du dispositif expérimental.

Le métal sous forme gazeuse est obtenu par évaporation thermique. Dans le cadre de cette thèse, il s'agit de vapeurs de nickel. Un filament de tungstène recouvert de nickel métallique est chauffé jusqu'à  $1500^{\circ}$ . L'avantage de cette technique, par rapport à celle de l'ablation laser, est que l'on obtient des atomes de métal dans l'état fondamental majoritairement. Le débit d'émission du nickel est contrôlé à l'aide d'une microbalance composée de deux quartz dont l'un est exposé aux vapeurs de métal. La différence de fréquence entre les deux quartz est fonction de la quantité de métal déposée. Ce système est étalonné et on estime que la proportion de métal par rapport à la quantité de néon varie de 50 à 500 ppm d'une expérience à l'autre.

Le dispositif dans lequel se trouve l'échantillon se compose de deux enceintes que l'on peut isoler l'une de l'autre : le four dans lequel est placé le filament de métal qui sera chauffé, et le cryostat qui contient le porte-échantillon refroidi par un cryogénérateur à tube pulsé (Cryomech PT4-05). Le porte-échantillon est composé de six faces comportant chacune un miroir. Le tout pivote autour de son axe pour pouvoir présenter chaque face au flux gazeux et ainsi faire six dépôts entre chaque ouverture de l'enceinte pour nettoyage. La rotation du porte-échantillon

permet aussi d'orienter la face que l'on souhaite vers deux fenêtres ; l'une vers le spectromètre et l'autre permet d'effectuer des irradiations à l'aide d'une série de lampes. Le vide à l'intérieur des enceintes est de l'ordre de  $10^{-8}$  mbar. Une fois le dépôt réalisé on peut isoler le cryostat du four et conserver l'échantillon plusieurs jours sans qu'il soit altéré.

### 1.5.3.2 Procédures pour des informations complémentaires

Les spectres obtenus après dépôt permettent d'observer les pics d'absorption de toutes les espèces formées sans l'intervention d'une excitation de trop haute énergie (nous n'avons pas mesuré précisément la nature du rayonnements produit par le four pendant le dépôt). Il est cependant difficile d'attribuer un signal à une espèce en particulier, *a fortiori* s'il n'y a pas d'antécédents dans la littérature. On dispose d'un certain nombre d'outils pour, d'une part lever beaucoup d'ambiguïtés sur l'attribution des pics aux espèces, et d'autre part, avoir des informations sur leur formation et leur réactivité.

**Effets de concentration.** En faisant varier la concentration de métal ou d'oxygène dans la matrice on peut avoir des informations sur la stoechiométrie des espèces observées. En effet, pour des échantillons concentrés en métal et dilués en dioxygène, ce sont les espèces riches en métal et pauvres en oxygène que l'on observera majoritairement. Inversement, les échantillons pour lesquels on dépose le métal en quantité moindre par rapport au dioxygène contiennent plus d'espèces avec peu de centres métalliques et plus d'oxygènes. Les intensités relatives des pics donnent des informations sur la dépendances des espèces en métal et en oxygène.

On peut donc associer les pics observés à une formule brute. Pour préciser la structure, il faut pousser l'analyse plus loin en étudiant par exemple les effets des substitutions isotopiques.

**Effets de recuit.** Le porte-échantillon est doté d'un système chauffant thermostaté qui permet d'augmenter la température de l'échantillon. Le recuit permet de faire diffuser les espèces dans la matrice. Il faut néanmoins faire attention de ne pas dépasser la température de vaporisation du néon pour ne pas sublimer l'échantillon. La diffusion des espèces provoque des effets intéressants. On peut observer la réaction des précurseurs dans leurs états fondamentaux respectifs. D'autre part, le dépôt s'effectuant à froid, il est fréquent qu'une espèce, puisqu'elle est figée dès qu'elle se

dépose, occupe des sites différents du cristal de néon. Ceci se manifeste par plusieurs pics voisins pour un même mode de vibration. Le recuit entraîne un réarrangement des espèces dans des sites du cristal où il y a moins de contraintes. Ce déplacement vers des sites plus stables permet de localiser dans le spectre les signaux imputables aux effets de matrice.

**Effets d'irradiation.** On peut soumettre nos échantillons à différents rayonnement grâce à la fenêtre présente dans paroi du cryostat. Nous disposons de plusieurs combinaisons de lampes et de filtres pour réduire les domaines énergétiques et cibler les irradiations. Nous avons également acquis un laser accordable *OPO 355 II* (Opotek). Il permet des irradiations sur un domaine allant de 400 à 2400 nm avec une largeur d'émission spectrale de 4 à 7  $cm^{-1}$  selon la longueur d'onde. Par une irradiation ciblée on peut induire des transitions électroniques et éventuellement à des réactions chimiques. La connaissance de l'énergie d'excitation peut nous renseigner sur les barrières d'activation.

D'une manière générale, tous ces traitements causent une variation de concentration des espèces. On peut en tirer des conclusions très pertinentes. En effet, la variation des intensités de plusieurs pics dans les mêmes rapports permet de les attribuer à une même espèce. L'augmentation de l'intensité d'un ensemble de pics parallèlement à la diminution d'autres ensemble peut être la signature d'un processus réactionnel.

**Effets isotopiques.** La masse des noyaux intervient dans l'expression des fréquences de vibration (*cf.* eq. 1.101). Ainsi, en remplaçant un atome par un isotope plus lourd on induit une diminution des fréquences des modes dans lesquels cet atome intervient. Cet effet, que l'on nomme *déplacement isotopique*, est fonction de l'amplitude du mouvement de l'atome en question dans chaque mode. Cet effet est très important puisqu'il permet de préciser la structure des espèces étudiées. D'une part, l'abondance naturelle des isotopes d'un même élément, et en particulier du nickel, se manifeste dans les spectres par des multiplets (que l'on aura préalablement dissocié des effets de site), aux intensités caractéristiques selon le nombre d'atomes et leur place dans la molécule. On peut également utiliser des précurseurs marqués. Dans le cadre de l'étude des oxydes de nickel, nous avons utilisé  $^{16}O_2$  l'isotope naturel,  $^{18}O_2$ , et des mélanges  $^{16}O_2 + ^{18}O_2$  et  $^{16}O_2 + ^{16}O^{18}O + ^{18}O_2$ .

$^{18}\text{O}_2$  est plus lourd et permet de déplacer les modes de vibrations en fonction de l'amplitude du mouvement des atomes d'oxygène dans ces derniers. Il permet également de les différencier dans les régions spectrales où cohabitent des phénomènes vibrationnels et d'autre purement électroniques.

Le mélange  $^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2$  donne des spectres qui semblent être la superposition de ceux les isotopes seuls. Mais pour les espèces contenant plus d'une molécule d'oxygène, on peut voir apparaître de pics supplémentaires causés par l'abaissement de la symétrie. En effet, les modes de symétrie  $g$  étant inactifs en infrarouge peuvent donner une faible intensité, lorsqu'on retire le centre d'inversion de la molécule en question.

Le mélange  $^{16}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{18}\text{O}_2$ , permet d'observer les mêmes phénomènes dus à l'abaissement de la symétrie pour des molécules contenant seulement deux atomes d'oxygène.

# Bibliographie

- [1] T. Koopmans, *Physica*, vol. 1, 104, 1933.
- [2] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 23, 69, 1951.
- [3] P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.*, vol. 2, 207, 1959.
- [4] T. Lee et P. Taylor, *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 23S, 199, 1989.
- [5] H. Nakatsuji et K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, vol. 68, 2053, 1978.
- [6] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 59, 362, 1978.
- [7] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 67, 329, 1979.
- [8] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 67, 334, 1979.
- [9] «Most Cited Journal Articles 2004 - Chemistry - CAS Science Spotlight».
- [10] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.*, vol. 136, B864, 1964.
- [11] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 76, 6062, 1979.
- [12] D. M. Ceperly et B. L. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, 566, 1980.
- [13] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys.*, vol. 58, 1200, 1980.
- [14] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, vol. 45, 13 244, 1992.
- [15] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, vol. 38, 3098, 1988.
- [16] J. P. Perdew, dans *Electronic Structure of Solids*, P. Ziesche et H. Eschrig (éd.), Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [17] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, vol. 33, 8800, 1986.
- [18] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, 3865, 1996.
- [19] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, vol. 84, 4524, 1986.
- [20] D. J. Lacks et R. G. Gordon, *Phys. Rev. A*, vol. 47, 4681, 1993.

- [21] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, vol. 37, 785, 1988.
- [22] R. Colle et O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta*, vol. 37, 329, 1975.
- [23] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, vol. 98, 1372, 1993.
- [24] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, vol. 98, 5648, 1993.
- [25] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, vol. 98, 11623, 1994.
- [26] M. Reiher, O. Salomon et B. A. Hess, *Theor. Chim. Acta.*, vol. 107, 48, 2001.
- [27] J. P. Perdew et A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 23, 5048, 1981.
- [28] S. Goedecker et C. J. Umrigar, *Phys. Rev. A*, vol. 55, 1765, 1997.
- [29] V. Polo, E. Kraka et D. Cremer, *Mol. Phys.*, vol. 100, 1771, 2002.
- [30] J. Gräfenstein, E. Kraka et D. Cremer, *J. Chem. Phys.*, vol. 120, 524, 2004.
- [31] N. C. Handy et A. J. Cohen, *Mol. Phys.*, vol. 99, 403, 2001.
- [32] O. Gunnarsson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, vol. 13, 4274, 1976.
- [33] M. E. Casida, dans *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, D. P. Chong (éd.), World Scientific, Singapore, 1995.
- [34] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll et H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, vol. 86, 2123, 1987.
- [35] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, vol. 82, 270, 1985.
- [36] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, vol. 82, 284, 1985.
- [37] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, vol. 82, 299, 1985.
- [38] G. Jansen et B. A. Hess, *Phys. Rev. A*, vol. 39, 6016, 1989.
- [39] R. Samzow, B. A. Hess et G. Jansen, *J. Chem. Phys.*, vol. 96, 1227, 1992.
- [40] A. E. Reed, L. A. Curtiss et F. Weinhold, *Chem. Rev.*, vol. 88, 899, 1988.
- [41] J. P. Foster et F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, 7211, 1980.
- [42] R. McWeeny et G. Del Re, *Theor. Chim. Acta.*, vol. 10, 13, 1968.
- [43] J. E. Carpenter et F. Weinhold, *J. Mol. Struct.*, vol. 169, 41, 1988.
- [44] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1994.
- [45] A. D. Becke et K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, vol. 92, 5397, 1990.

- [46] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss et H. G. von Schnering, *Angew. Chem.*, vol. 104, 186, 1992.
- [47] B. Silvi et A. Savin, *Nature*, vol. 371, 683, 1994.
- [48] A. Savin, B. Silvi et F. Colonna, *Can. J. Chem.*, vol. 74, 1088, 1996.
- [49] B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, 3081, 2003.
- [50] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster et B. Silvi, « TopMod Packages », 1997.
- [51] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius et P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, Dover Publication, New York, 1955.
- [52] D. Danset, *Étude des premières étapes réactionnelles de l'oxydation du cobalt mono- et diatomique par l'oxygène moléculaire par isolation en matrice de gaz rare et spectroscopies d'absorption électronique et vibrationnelle.*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2004.

## Chapitre 2

# Étude de l'interaction $Ni + O_2$ : chemin réactionnel de la formation du dioxyde de nickel.

Les composés de métaux de transition possèdent des propriétés très intéressantes. Que ce soit en solution ou sous forme solide, leurs spécificités sont exploitées dans les domaines de la catalyse ou de la supraconduction. Cependant, malgré l'importance des applications des métaux de transition, leur chimie est assez peu connue. Bien que le lien entre les propriétés macroscopiques d'un solide ou d'un composé métallique en solution avec les observations faites à l'échelle moléculaires ne soit pas encore clairement établi, il est tout de même nécessaire d'avoir une vision précise de la réactivité d'un seul atome métallique et nous avons choisi au LaDIR d'étudier ces composés à cette échelle microscopique. Ces travaux consistent en l'étude d'interactions moléculaires par des méthodes expérimentales et des modélisations quantiques.

Nous exposerons dans ce chapitre nos travaux sur les systèmes contenant un seul centre métallique. Nous verrons que, malgré la simplicité apparente de telles molécules, certaines sont les sujets de publications contradictoires, en particulier celles impliquant des métaux de transition de la partie droite de la classification périodique. Nous présenterons, dans un premier temps, l'état actuel des connaissances sur le sujet. Puis, les aspects relatifs aux calculs seront présentés. Nous exposerons nos difficultés et nos préoccupations pour choisir une méthode de calcul satisfaisante.

Nous verrons l'importance de la stabilité de la fonction d'onde sur la validité de l'état fondamental et les différentes techniques pour le calcul des états excités.

## 2.1 État des connaissances

La compréhension des mécanismes de formation et des propriétés des oxydes métalliques ont toujours constitué un défi certain, tant pour les spectroscopistes à cause de la difficulté d'interprétation des spectres, que pour les quants-chimistes parce qu'ils montrent les limites de beaucoup de modèles de calcul. Ces difficultés sont dues à la quasi-dégénérescence des sous-couches  $4s$  et  $3d$  conduisant à des états électroniques très proches les uns des autres. Les erreurs éventuellement dues à une mauvaise description de la corrélation électronique peuvent donc entraîner une inversion de niveaux d'énergie, ou une mauvaise détermination de l'état fondamental. L'étude des oxydes diatomiques MO est un point de départ intéressant pour nous donner un modèle simple de la liaison métal-ligand. Nous allons voir qu'en plus, leur étude nous permet de soulever les problèmes que l'on rencontrera en traitant des dioxydes mono- et bimétalliques ( $MO_2$  et  $M_2O_2$ ).

### 2.1.1 Les Monoxydes

Les monoxydes de la première série des métaux de transition ont fait l'objet de plusieurs études tant sur le plan expérimental que théorique. On peut en trouver une vue d'ensemble dans les articles de Merer [1], Bauschlicher [2], et Gutsev [3]. Des données comme la distance internucléaire  $r_e$ , la fréquence harmonique  $\omega_e$ , l'énergie de dissociation  $D_0$ , le moment dipolaire  $\mu$  ou l'affinité électronique ont été mesurées par des méthodes expérimentales diverses et confrontés aux prédictions théoriques.

#### 2.1.1.1 Considérations Orbitales

D'un point de vue qualitatif, on peut utiliser le modèle du champ de ligand pour avoir une première vision de la liaison chimique entre le métal et l'oxygène. Dans le groupe de symétrie

$C_{\infty v}$ , les orbitales  $3d$  du métal se divisent en trois catégories, comme illustré dans la figure 2.1 :  $3d_{\sigma}$ ,  $3d_{\pi}$  et  $3d_{\delta}$ .

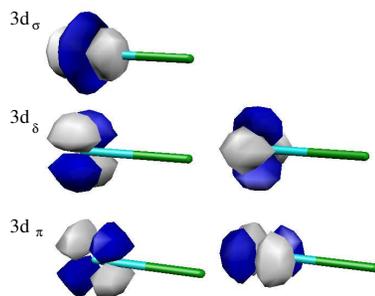


FIG. 2.1 – Les symétries des orbitales  $3d$  dans le groupe  $C_{\infty v}$ .

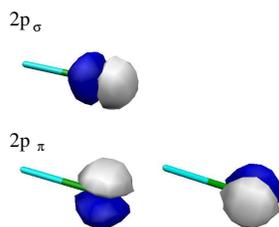


FIG. 2.2 – Les symétries des orbitales  $2p$  dans le groupe  $C_{\infty v}$ .

De son côté, l'oxygène engage uniquement ses orbitales  $2p$ , qui dans le groupe de symétrie de la molécule se répartissent en deux groupes : une orbitale  $2p_{\sigma}$ , et deux orbitales  $2p_{\pi}$  (figure 2.2).

Dans les monoxydes, les orbitales  $3d_{\delta}$  du métal n'ont pas de partenaire de même symétrie, elles sont donc complètement non-liantes. L'orbital  $4s$  intervenant dans le recouvrement axial conduit à une orbitale moléculaire  $\sigma$ .

En d'autres termes, on peut dénombrer trois orbitales  $\sigma$ , deux paires d'orbitales  $\pi$  et une  $\delta$  non-liante. Cette vision simpliste des choses s'effondre lorsque l'on doit positionner ces orbitales sur une échelle d'énergie. Les niveaux d'énergies sont trop proches les uns des autres pour que cette approche qualitative puisse prédire correctement l'ordre énergétique des niveaux. De plus,

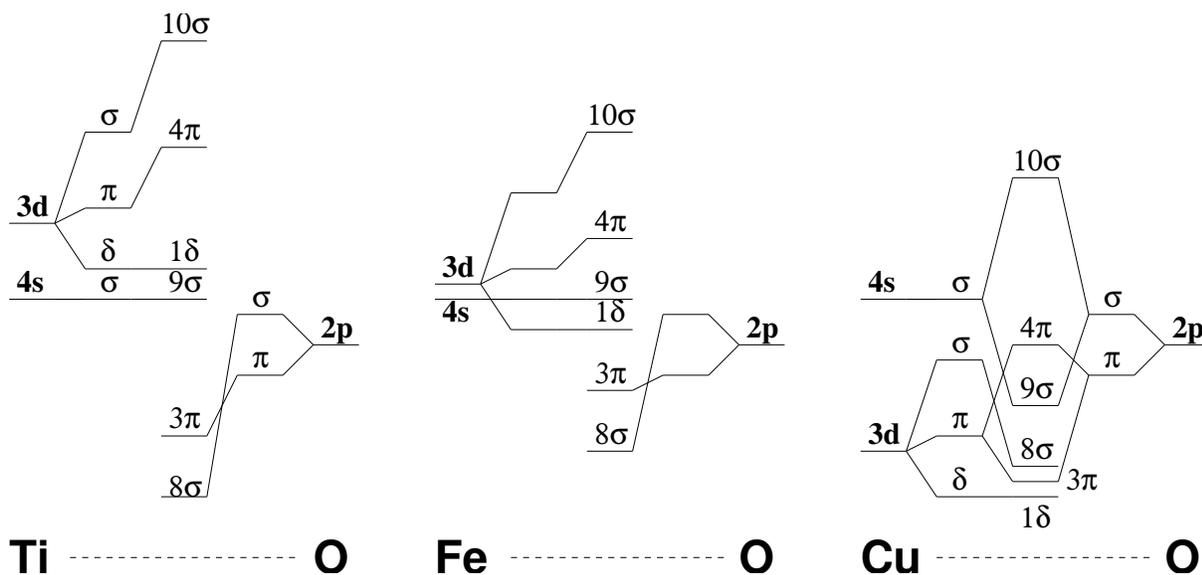


FIG. 2.3 – Diagrammes orbitales de trois monoxydes caractéristiques :  $TiO$ ,  $FeO$ ,  $CuO$ .

l'énergie des niveaux  $3d$ , lorsque l'on parcourt la série des métaux de gauche à droite, décroît par rapport à  $4s$ . Ce phénomène est illustré sur la figure 2.3. L'ordre des orbitales y est très sensible. D'autre part, compte tenu de la dégénérescence des niveaux  $\pi$  et  $\delta$  et de la proximité de tout les niveaux de manière générale, les conditions sont propices à de nombreuses couches ouvertes, et donc à des états fondamentaux de haut spin.

La configuration électronique commune à tous les monoxydes, de  $ScO$  à  $CuO$ , est  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^4(7\sigma)^2(8\sigma)^2(3\pi)^4$ . Les états électroniques dépendent de l'occupation des niveaux supérieurs. Le tableau 2.1 présente les états fondamentaux des monoxydes et la configuration électronique correspondant.

### 2.1.1.2 Calculs post-Hartree-Fock

L'étude systématique de la série par Bauschlicher *et al.* [2] a permis de soulever les difficultés associées à de tels systèmes. Ils ont comparé les effets de plusieurs méthodes de calcul post-Hartree-Fock entre elles, ainsi que les effets de base. Pour la première série des métaux de transition, ils ont utilisé des bases atomiques qui s'appuient sur celles de Wachters [4], dans lesquelles différentes contractions de l'ensemble  $(14s\ 9p\ 5d)$  sont augmentées d'une à trois fonctions

|     | état fondamental | configuration électronique       |
|-----|------------------|----------------------------------|
| ScO | $^2\Sigma^+$     | $(9\sigma)$                      |
| TiO | $^3\Delta$       | $(9\sigma)(1\delta)$             |
| VO  | $^4\Sigma^-$     | $(9\sigma)(1\delta)^2$           |
| CrO | $^5\Pi$          | $(9\sigma)(1\delta)^2(4\pi)$     |
| MnO | $^6\Sigma^+$     | $(9\sigma)(1\delta)^2(4\pi)^2$   |
| FeO | $^5\Delta$       | $(9\sigma)(1\delta)^3(4\pi)^2$   |
| CoO | $^4\Delta$       | $(9\sigma)^2(1\delta)^3(4\pi)^2$ |
| NiO | $^3\Sigma^-$     | $(9\sigma)^2(1\delta)^4(4\pi)^2$ |
| CuO | $^2\Pi$          | $(9\sigma)^2(1\delta)^4(4\pi)^3$ |

TAB. 2.1 – Configurations électroniques et états fondamentaux des monoxydes de la première série des métaux de transition.

$p$ , ainsi que d'une fonction  $d$  et de deux fonctions  $f$  avec des coefficients différents d'un atome à l'autre. La base de Dunning triple- $\zeta$  *Aug-cc-pVTZ* [5, 6] a été utilisée pour l'atome d'oxygène. Partant de l'hypothèse qu'*a priori*, les oxydes de Fe, Co et Ni ont un fort aspect multiréférence, Bauschlicher *et al.* ont choisi les oxydes allant de ScO à MnO ainsi que CuO pour la comparaison des méthodes fondées sur un seul déterminant. Des calculs avec les méthodes MCPF, avec ou sans effets relativistes, RCCSD, UCCSD, RCCSD(T) et UCCSD(T) ont été confrontés aux données expérimentales. La saturation de la base a été testée sur la série MCPF. D'une manière générale, en comparant les calculs post-Hartree-Fock avec les calculs DFT, on constate que l'amélioration de la méthode de calcul ne se reflète pas systématiquement sur la précision des données calculées comme la longueur de liaison, l'énergie de dissociations et la fréquence de vibration harmonique. Seul l'effet de la triple excitation dans les calculs *Coupled-Cluster* améliore grandement la valeur de l'énergie de dissociation. On obtient une prédiction satisfaisante pour toutes ces données avec la méthode *restricted Coupled-Cluster* RCCSD(T). De tous ces calculs nous reportons uniquement les résultats RCCSD(T) dans tableau 2.2.

Les oxydes FeO, CoO et NiO ont des structures électroniques plus compliquées. En effet, la proximité des orbitales atomiques  $3d$  et  $4s$  du métal avec les  $2p$  de l'oxygène conduit à la quasi dégénérescence des orbitales  $1\delta$ ,  $4\pi$  et  $9\sigma$ , qui sont les orbitales frontières de ces mo-

|                   | ScO   | TiO   | VO    | CrO   | MnO   | FeO   | CoO   | NiO   | CuO   |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $r_e$ (exp.)      | 1,668 | 1,620 | 1,589 | 1,615 | 1,646 | 1,616 | 1,629 | 1,627 | 1,724 |
| RCCSD(T) [2]      | 1,680 | 1,628 | 1,602 | 1,634 | 1,665 | —     | —     | 1,622 | 1,771 |
| CASSCF/ICACPF [2] | —     | —     | —     | —     | 1,650 | 1,609 | 1,621 | 1,628 | —     |
| BPW91 [3]         | 1,665 | 1,618 | 1,586 | 1,611 | 1,628 | 1,608 | 1,637 | 1,639 | 1,734 |
| $\omega_e$ (exp.) | 965   | 1009  | 1011  | 898   | 840   | 880   | 853   | 838   | 640   |
| RCCSD(T) [2]      | 971   | 1014  | 1028  | 888   | 794   | —     | —     | 900   | 572   |
| CASSCF/ICACPF [2] | —     | —     | —     | —     | 792   | 885   | 909   | 850   | —     |
| BPW91 [3]         | 972   | 1015  | 1018  | 911   | 898   | 907   | 852   | 826   | 643   |
| $\mu$ (exp.)      | 4,55  | 2,96  | 3,355 | 3,88  | —     | 4,7   | —     | —     | 4,5   |
| RCCSD(T) [2]      | 3,91  | 3,52  | 3,60  | 3,89  | 4,99  | —     | —     | —     | 5,1   |
| CASSCF/ICACPF [2] | —     | —     | —     | —     | 3,44  | 4,2   | 3,46  | 3,91  | —     |
| BPW91 [3]         | 4,01  | 3,74  | 3,72  | 4,24  | 5,13  | 5,27  | 4,68  | 5,18  | 4,72  |
| $D_0$ (exp.)      | 6,94  | 6,87  | 6,44  | 4,78  | 3,83  | 4,17  | 3,94  | 3,87  | 2,85  |
| RCCSD(T) [2]      | 6,90  | 6,84  | 6,26  | 4,30  | 3,56  | —     | —     | 3,65  | 2,63  |
| CASSCF/ICACPF [2] | —     | —     | —     | —     | 3,37  | 3,65  | 3,64  | 3,75  | —     |
| B3LYP [3]         | 6,94  | 6,91  | 6,54  | 4,31  | 4,02  | 4,30  | 3,85  | 3,23  | 2,68  |

TAB. 2.2 – Résumé des données expérimentales, post-Hartree-Fock et DFT pour les monoxydes des métaux de la première série de transition

lécules. La définition d'une configuration électronique unique est donc délicate. De plus, ces conditions sont propices à la délocalisation d'électrons  $\pi$  entre le centre métallique et l'atome d'oxygène. C'est ce qui, pour Bauschlicher *et al.*, justifie l'usage d'une méthode multiréférence comme CASSCF/ICACPF (*internally contracted averaged coupled pair functional*), pour ces systèmes. Dans le tableau 2.2, on peut voir pour les monoxydes de MnO à NiO différentes grandeurs calculées avec cette méthode. On constate cependant, sur les monoxydes de nickel et de manganèse pour lesquels les deux types de calculs (mono- et multiréférence) sont disponibles, que l'amélioration apportée par un calcul CASSCF/ICACPF n'est pas remarquable.

On notera également que sur la série MnO–NiO, des calculs CCSD(T) sans faire usage de

la symétrie moléculaire ont donné des résultats prometteurs. Bauschlicher *et al.* ont rejeté ces résultats à cause de l'absence de caractère liant dans les orbitales  $\pi$  et parce qu'ils ont jugé la fonction d'onde incohérente du point de vue de la symétrie. Pourtant, l'écart avec l'expérience était du même ordre que celui obtenu dans les calculs RCCSD(T) sur l'ensemble {ScO–MnO, CuO}.

### 2.1.1.3 calculs DFT

Dernièrement, une étude systématique de cette série de monoxydes par la DFT a donné de très bons résultats. Gutsev *et al.* [3] ont étudié les monoxydes neutres ainsi que leurs anions.

| méthode | $\Delta R_e, \text{Å}$ | $\Delta \omega_e, \text{cm}^{-1}$ | $\Delta D_0, \text{eV}$ |
|---------|------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| BPW91   | 0,008                  | 16,5                              | 0,79                    |
| BLYP    | 0,012                  | 21,2                              | 0,70                    |
| B3LYP   | 0,012                  | 44,3                              | 0,23                    |
| CCSD(T) | 0,015                  | 25,9                              | 0,20                    |

TAB. 2.3 – Moyennes des écarts avec l'expérience de trois paramètres calculés à différents niveaux pour les monoxydes neutres des métaux de la première série de transition [3].

Bien que l'écart reporté sur les distances internucléaires  $R_e$  soit similaire avec toutes les fonctionnelles, on notera que la fonctionnelle BPW91 reproduit mieux les valeurs expérimentales (*cf.* tableau 2.3). La même tendance est observée pour  $\omega_e$  alors que pour la propriété énergétique ( $\Delta D_0$ ) c'est la fonctionnelle hybride qui donne le résultat le plus proche de l'expérience. On peut ajouter que les calculs des affinités électroniques réalisés dans les travaux de Gutsev *et al.* montrent que B3LYP donne les meilleurs prévisions. Ceci montre la qualité de cette fonctionnelle pour la prédiction des observations d'ordre énergétique.

Les états fondamentaux de ces oxydes ont été correctement prévus et recourent les résultats de Bauschlicher *et al.* et les déductions expérimentales (tableau 2.1).

On peut dire que, du point de vue des calculs de structure électronique, le cas des monoxydes est plus ou moins réglé. Les dernières difficultés ou les points qui peuvent être contestables concernent le trio FeO, CoO et NiO. Par exemple pour CoO, l'état  $4\Sigma^-$  a d'abord été considéré

comme l'état fondamental [7, 8] jusqu'à ce que l'on trouve que celui-ci est  ${}^4\Delta$  [2, 9] et que  ${}^4\Sigma^-$  est un état excité. Des écarts persistent sur les énergies relatives calculées entre ces deux états. Elles vont de 0,11 eV [3] à 1 eV [10] d'un travail à l'autre. La valeur expérimentale récemment obtenue en matrice de néon [11] est de 0,42 eV.

Les monoxydes sont donc un bon système de référence pour comprendre les difficultés que l'on peut rencontrer dans l'étude des polyoxydes.

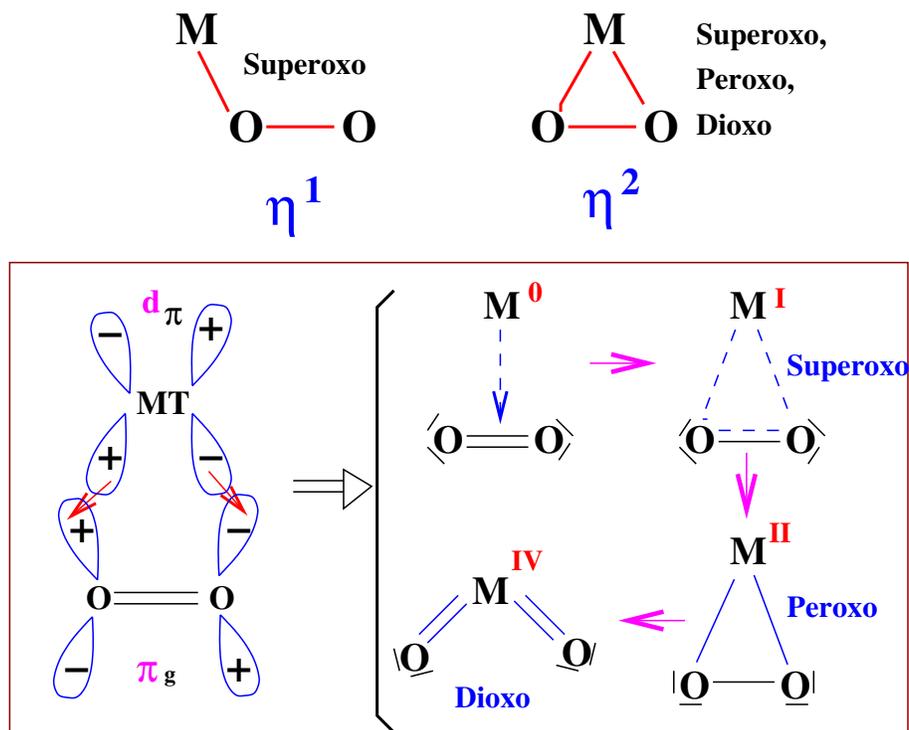
### 2.1.2 Les Dioxydes

La connaissance des propriétés électroniques et structurales des dioxydes de la série des métaux  $3d$  est moins évidente. En comparaison avec les monoxydes, dont la complexité était due à la proximité énergétique des orbitales  $2p$  de l'oxygène et des  $3d$  des métaux, l'intervention des orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  du dioxygène dans son état  ${}^3\Sigma_g^-$  complique encore plus l'analyse de la structure électronique des composés issus de l'interaction métal- $O_2$ .

Dans le cas des dioxydes, nous distinguons trois structures géométriques différentes caractérisées par la dissociation partielle de la liaison O–O en fonction du transfert d'électrons vers celle-ci (*cf.* fig. 2.4): superoxyde ( $\eta^1$  ou  $\eta^2$ ), peroxyde ( $\eta^2$ ) et dioxyde ( $\eta^2$ ).

Ces isomères, constituant autant de minima locaux sur les surfaces de potentiel, sont très proches énergétiquement et compliquent encore plus la description électronique. Ainsi, comme l'ont souligné Gutsev *et al.* [12], l'anion du dioxyde  $FeO_2^-$  possède 5 états électroniques dans un domaine énergétique de 0,35 eV. Ils ont également constaté que l'écart énergétique entre les structures peroxy, superoxy et dioxy diminue de  $TiO_2$  à  $CuO_2$ . Il arrive que l'énergie d'isomérisation soit du même ordre de grandeur que l'écart avec le premier niveau excité pour une structure donnée. Ceci est une difficulté dans la description électronique des dioxydes.

Le cas de l'état électronique et des propriétés vibrationnelles du dioxyde de cobalt n'a pu être résolu qu'après trois années de recherches et six études théoriques (voir [13]). En effet, une étude expérimentale infrarouge a permis d'observer le mode  $\nu_2$  (vibration angulaire  $\widehat{OCoO}$ ) et  $\nu_3$  (élongations antisymétriques Co–O). L'absence du mode  $\nu_1$  (élongations symétriques Co–O) a conduit à la conclusion selon laquelle le dioxyde  $OCoO$  est linéaire. Ceci a confirmé une étude RPE [14] qui déterminait l'état fondamental comme étant  ${}^2\Sigma_g^+$ . Or, des calculs DFT effectués sur

FIG. 2.4 – Isomères de  $MO_2$ .

ce système avaient conclu à une géométrie coudée et un état fondamental  $^2A_1$  [12] ou  $^6A_1$  [10, 15] selon l'auteur. Une autre étude (CASSCF) conduit à l'état fondamental linéaire  $^2\Delta_g$  avec un état excité  $^2\Sigma_g^+$  plus haut de  $1487\text{ cm}^{-1}$  [16]. Enfin, la dernière étude DFT effectuée sur ce système [17], avec la fonctionnelle PW91PW91 et une base atomique sans orbitales diffuses, a permis de trouver l'état fondamental initialement déterminé par RPE, à savoir  $^2\Sigma_g^+$ .

## 2.2 L'étude de la réaction nickel-dioxygène

### 2.2.1 Position du problème.

De nombreuses études ont été consacrées à la nature, aux propriétés physico-chimiques, et à la réactivité des premiers intermédiaires dans les réactions métal-dioxygène ; dans le but de comprendre comment la molécule de dioxygène se lie puis réagit avec les centres métalliques. Le dioxyde de nickel,  $NiO_2$ , est un modèle intéressant pour lequel des études expéri-

mentales [19, 20, 21, 22, 23, 24] et théoriques [25, 26, 12, 27, 28, 29] ont mené à des contradictions.

Concernant les études expérimentales, on peut d'abord mentionner celles réalisées en phase gaz. D'importantes informations viennent des travaux de Brown *et al.* [19]. Dans une enceinte dont la pression est contrôlée, le métal dans son état fondamental est généré par dissociation multiphotonique visible d'un précurseur organométallique. La pression de métal est suivie par fluorescence induite, avec un laser sonde à retard variable. L'étude cinétique de la consommation du métal à différentes pressions d'oxygène leur a permis d'estimer la valeur de l'énergie de liaison à  $57 \pm 10 \text{ kcal.mol}^{-1}$  à l'aide de la méthode RRKM [30]. Cette détermination se fait en utilisant la dépendance à la pression de la constante de vitesse de la réaction  $\text{Ni} + \text{O}_2 + \text{Ar}$ , et en faisant des hypothèses sur la multiplicité de spin de l'état fondamental et des états de transitions, ainsi que des fréquences de vibration.

Plus récemment, Matsui *et al.* ont étudié les constantes de vitesse des réactions de Ni dans ces premiers états électroniques avec  $\text{O}_2$  [20]. Leur dispositif expérimental était plus sophistiqué que celui de Brown *et al.* dans le sens où l'état électronique du métal était également contrôlé. Ils ont montré une très grande différence dans les constantes de vitesses de la réaction  $\text{Ni} + \text{O}_2$ , en fonction de l'état électronique du métal. Ils ont conclu que le premier état triplet excité de Ni est particulièrement peu réactif et que seul le premier état singulet excité conduit à une constante de vitesse suffisamment élevée.

Wu et Wang ont publié une étude par spectroscopie de photoélectrons d'oxydes de nickel dans laquelle ils mettent en évidence l'existence de deux isomères,  $\text{Ni}(\text{O}_2)$  et  $\text{ONiO}$ , par leurs affinités électroniques très différentes (respectivement 0,82 et 3,05 eV) [21]. Pour le dioxyde  $\text{ONiO}$ , l'observation d'une progression vibronique a permis de donner une estimation de la valeur de la fréquence du mode d'élongation symétrique  $\nu_1$  (inactif en infrarouge) de  $750 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ . Plus récemment Ramond *et al.* ont observé ce mode à  $745 \text{ cm}^{-1}$  [22]. Le piégeage des produits de la réaction  $\text{Ni} + \text{O}_2$  dans de l'argon solide suggère également l'existence de deux chemins réactionnels menant au superoxyde  $\text{Ni}(\text{O}_2)$  et au dioxyde  $\text{ONiO}$ . Trois modes de vibrations pour  $\text{Ni}(\text{O}_2)$  et deux pour  $\text{ONiO}$  ont été observés [23, 24]. Il a également été montré qu'un chemin de conversion du superoxyde en dioxyde par voie photochimique nécessitait une absorption dans le proche ultraviolet, autour de 4 eV.

Alors que les études expérimentales se complètent pour nous fournir un portrait cohérent sur ce système, les données théoriques de la réaction  $\text{Ni} + \text{O}_2$  ne vont pas toutes dans le même sens. D'abord, Blomberg *et al.*, par une série de calculs CASSCF, ont suggéré que le superoxyde  $\text{NiO}_2$  (complexe  $\eta^2$ ) est le plus stable des les différents isomères possibles (le dioxyde  $\text{ONiO}$ , et le superoxyde  $\text{NiOO}$   $\eta^1$ ). L'énergie de liaison de l'état fondamental ( $^1A_1$  superoxyde) par rapport à  $\text{Ni} + \text{O}_2$  a été prédite à  $18 \text{ kcal.mol}^{-1}$  [25]. Plus tard, Bauschlicher *et al.* ont effectué des calculs aux niveaux MCPF et CCSD(T) uniquement sur l'état singulet du complexe  $\eta^2$  de  $\text{NiO}_2$ . Ils ont trouvé une énergie de liaison de  $35,3$  et  $39,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , respectivement avec ces deux méthodes. Plus récemment, un certain nombre d'études DFT couvrant plusieurs types de fonctionnelles, ont prédit l'état triplet du superoxyde  $\eta^2$  plus stable que l'état singulet de même structure [23, 12, 27, 28]. Contrairement aux études *ab initio*, les propriétés vibrationnelles ont été calculées dans ces travaux DFT. La comparaison des prédictions théoriques avec les fréquences observées expérimentalement en matrice d'argon [23, 24] montre que le spectre vibrationnel de l'état fondamental (triplet  $\eta^2 : ^3B_1$ ) n'est pas en accord avec les valeurs expérimentales. En revanche, les fréquences vibrationnelles de l'état excité singulet ( $^1A_1$ ) sont en meilleure adéquation avec le spectre expérimental (voir tableau 2.4).

Le superoxyde  $\text{Ni}(\text{O}_2)$  a été récemment réexaminé par Bauschlicher [29] en utilisant un large éventail de méthodes de calcul (mono- et multiréférences). Il a confirmé que l'état  $^3B_1$  de  $\text{Ni}(\text{O}_2)$  est plus stable que  $^1A_1$  lorsque l'on utilise des fonctionnelles de la densité. C'est également le cas avec des calculs d'interaction de configuration multiréférence. Seul un calcul réalisé au niveau Coupled-Cluster (CCSD(T)) pronostique un état fondamental  $^1A_1$ . Il observe que l'écart énergétique entre le singulet et le triplet au niveau IC-MRCI+Q dépend de la taille de l'espace actif. Ceci explique la similitude entre les résultats MRCI et CCSD ( $+12$  et  $+9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). L'introduction de triples excitations dans l'approche CCSD(T) aboutie à  $-8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour l'écart singulet–triplet. Il en conclut que la vraie valeur de cet écart énergétique devrait se situer entre ces deux limites :  $-8$  et  $+12 \text{ kcal.mol}^{-1}$

A cause de cette incertitude énergétique et de la cohérence entre le spectre vibrationnel du singulet  $^1A_1$  avec le spectre expérimental, Bauschlicher suggère finalement l'état  $^1A_1$  comme état fondamental du complexe  $\eta^2$ .

| fonctionnelle et base     | État électronique | $\omega_1$ | $\omega_2$ | $\omega_3$ | Référence |
|---------------------------|-------------------|------------|------------|------------|-----------|
| BPW91/6-311+G*            | $^3B_1$           | 992        | 473        | 198        | [3]       |
| BP86/DZVP                 | $^3B_1$           | 1037       | 516        | 60         | [23]      |
|                           | $^1A_1$           | 1029,4     | 599,2      | 477,8      |           |
| LSDA <sup>a</sup> /6-31G* | $^3B_1$           | 1048,5     | 541,4      | 283        | [27]      |
|                           | $^1A_1$           | 1047,3     | 622,1      | 531,6      |           |
| GGA <sup>b</sup> /6-31G*  | $^3B_1$           | 970,5      | 489,5      | 243,8      | [27]      |
|                           | $^1A_1$           | 973,6      | 580        | 501,5      |           |
| B1LYP/6-311+G*            | $^3B_1$           | 1126       | 434        | 288        | [28]      |
|                           | $^1A_1$           | 1039       | 586        | 475        |           |

TAB. 2.4 – État actuel des résultats DFT dans la littérature. Fréquences harmoniques (en  $cm^{-1}$ ) des trois modes de vibration des états  $^1A_1$  et  $^3B_1$  du superoxyde.

<sup>a</sup> Parties locales des fonctionnelles B88 [31] et PW91 [32] uniquement.

<sup>b</sup> fonctionnelles avec correction non-locale

## 2.2.2 Observations expérimentales.

Les échantillons sont formés en co-déposant du nickel atomique obtenu par évaporation thermique avec un mélange d'oxygène dans le gaz matriciel, à savoir le néon. L'oxygène est très dilué pour garder le plus bas possible la proportion d'espèces contenant plus d'une molécule d'oxygène, comme par exemple  $NiO_4$  qui a fait l'objet d'études antérieures [23, 33]. Habituellement, la fraction molaire de  $O_2/Ne$  se situe entre 200 et 2500 *ppm* et celle de  $Ni/Ne$  entre 50 et 500 *ppm*.

Dans l'argon, comme il a été observé précédemment, des pics attribués au superoxyde  $Ni(O_2)$  sont remarquablement intenses directement après le dépôt. On le voit très bien sur le mode d'élongation O–O  $\nu_1$  autour de  $967\text{ cm}^{-1}$ . Des pics assez peu intenses attribués au dioxyde  $ONiO$  sont observés vers  $955$  et  $125\text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux modes d'élongation  $\nu_3$  et de pliage  $\nu_2$ . Après irradiation à  $300$  ou à  $800\text{ nm}$ , les absorptions du superoxyde disparaissent au profit de celles du dioxyde. La variation d'intensité de ces pics sous l'effet d'une excitation électronique a permis de dire que le superoxyde était totalement converti en dioxyde linéaire (fig. 2.5) et, à partir des intensités relatives, on a pu estimer que les populations relatives de

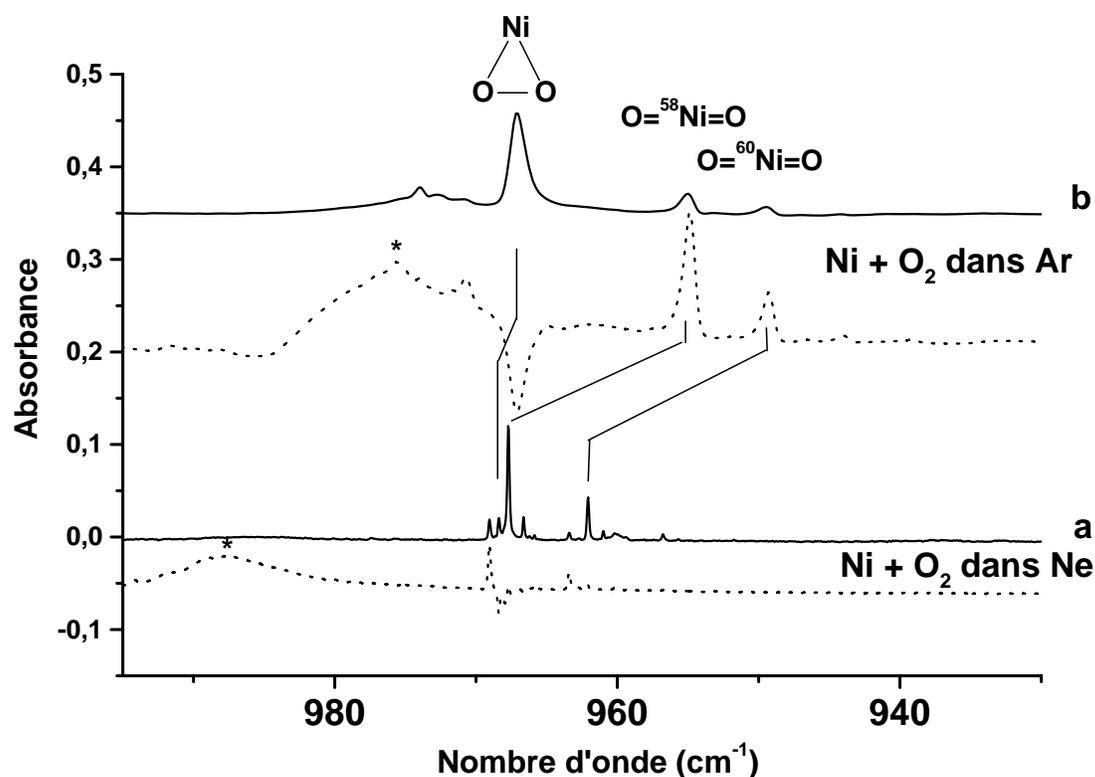


FIG. 2.5 – Comparaison des spectres d'absorption IR dans la région  $1000-900\text{ cm}^{-1}$ , pour du Ni évaporé thermiquement et co-déposé avec  $^{16}\text{O}_2$  dans l'argon et dans le néon. Dépôt dans (a) le néon  $\text{Ni} : \text{O}_2 : \text{Ne} = 0,25 : 1 : 1000$  à  $3\text{ K}$  et (b)  $\text{O}_2 : \text{Ar} = 1 : 100$  à  $9\text{ K}$ . En trait plein : juste après dépôt. En pointillés : différence (avant–après) entre le spectre avant et après photo-excitation à  $700-800\text{ nm}$ . Les astérisques signalent des produits de photo-excitation issus d'agrégats plus gros ( $\text{Ni}_x\text{O}_y$ ).

superoxyde ( $\text{Ni}(\text{O}_2)$ ) et de dioxyde ( $\text{ONiO}$ ), provenant de la réaction  $\text{Ni} + \text{O}_2$  à basse température et avant toute photo-excitation, sont respectivement de 85 et 15 %.

Dans le néon, avec une résolution de  $0,5\text{ cm}^{-1}$ , un premier examen de la région caractéristique autour de  $960\text{ cm}^{-1}$ , nous permet de voir la présence du produit d'insertion  $\text{ONiO}$  uniquement. Plus bas, on peut observer des pics que l'on peut attribuer à  $\text{Ni}_2\text{O}_2$  et à des traces de  $\text{NiO}$ . Des

| Attribution  | $^{16}\text{ONi}^{16}\text{O}$ | $^{16}\text{ONi}^{18}\text{O}$ | $^{18}\text{ONi}^{18}\text{O}$ |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $\nu_1 + \nu_3$ ( $^{58}\text{Ni}$ ) ( $\Sigma_u$ ) <sup>a</sup> | 1706,8 (0,02) <sup>b</sup>     | 1669,0 (0,02)                  | $\approx 1629$ <sup>c</sup>    |
| $\nu_1 + \nu_3$ ( $^{60}\text{Ni}$ ) ( $\Sigma_u$ ) <sup>a</sup> | 1701,2                         | 1663,3                         | 1622,9                         |
| $\nu_3$ ( $^{58}\text{Ni}$ ) ( $\Sigma_u$ )                      | 967,7 (1)                      | 951,9 (1)                      | 932,8                          |
| $\nu_3$ ( $^{60}\text{Ni}$ ) ( $\Sigma_u$ )                      | 962,1                          | 946,2                          | 926,9                          |
| $\nu_3$ ( $^{62}\text{Ni}$ ) ( $\Sigma_u$ )                      | 956,8                          | 940,8                          | 921,4                          |
| $\nu_1$ ( $\Sigma_g$ ) <sup>a</sup>                              | —                              | 726,9 (0,008)                  | —                              |
| $\nu_2$ ( $\Pi_u$ )  | 129,9 (0,73)                   | 127,2 (0,7)                    | 125,1                          |

TAB. 2.5 – Fréquences observées (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des transitions vibrationnelles du dioxyde de nickel moléculaire isolé en matrice de néon à 3K. Seules les valeurs pour les sites d'occupation principaux sont reportées.

<sup>a</sup>  $\Sigma_u$  et  $\Sigma_g$  deviennent  $\Sigma$  avec  $^{16}\text{ONi}^{18}\text{O}$

<sup>b</sup> intensités relatives par rapport à  $\nu_3$

<sup>c</sup> recouverte avec un bande de rotation de  $\text{H}_2\text{O}$

effet des concentration montrent que la formation de NiO est corrélée avec la présence de  $\text{Ni}_2\text{O}_2$ , puisque les deux espèces présentent une dépendance d'ordre deux par rapport à la quantité de Ni et d'ordre un à celle de  $\text{O}_2$ . La formation de NiO correspond à un chemin secondaire de la réaction  $\text{Ni}_2 + \text{O}_2$  et sera en partie l'objet du chapitre 3. Les pics du dioxyde sont plus fins dans le néon que dans l'argon, mais apparaissent sous forme de multiplets à cause des multiples sites d'occupation. Le motif dû à l'existence de trois isotopes principaux pour le nickel ( $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$ ) est clairement la signature du mode d'élongation antisymétrique  $\nu_3$  du dioxyde, qui apparaît ici dans le néon  $12,8 \text{ cm}^{-1}$  plus haut par rapport à l'argon (tableau 2.5). On peut détecter seulement avec une résolution plus grande ( $0,1 \text{ cm}^{-1}$  ou mieux) la présence d'un pic à  $968 \text{ cm}^{-1}$ . Sous l'effet d'excitations électroniques dans les régions 280–320 ou 700–800 nm (fig. 2.5a), il est clair que ce pic appartient à une autre espèce. Lorsque l'on fait la même expérience avec comme précurseur  $^{18}\text{O}$ , ce pic à  $968 \text{ cm}^{-1}$  est déplacé de presque  $-53 \text{ cm}^{-1}$ , beaucoup plus que le mode d'élongation antisymétrique  $\nu_3$  du dioxyde de nickel ( $-35 \text{ cm}^{-1}$ , fig. 2.6, tableau 2.6). Ceci révèle que le pic à  $968 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode d'élongation O–O ( $\nu_3$ ) du superoxyde  $\text{Ni}(\text{O}_2)$ , qui a été observé autour de la même fréquence ( $967 \text{ cm}^{-1}$ ) en matrice d'argon. L'intensité du pic

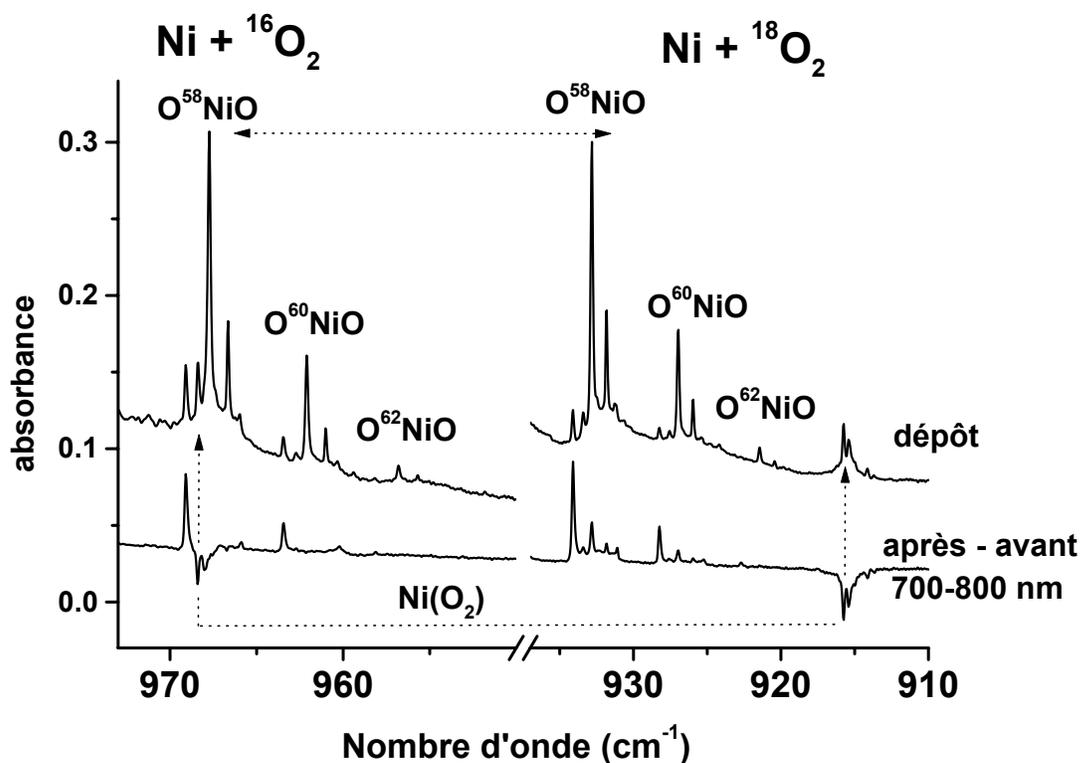


FIG. 2.6 – Comparaison des spectres d'absorption IR dans la région  $990\text{--}910\text{ cm}^{-1}$  pour les produits de la réaction  $\text{Ni} + \text{O}_2$  isolés en matrice de néon, avec divers isotopes pour le précurseur  $\text{O}_2$ . Partie supérieure : spectre après dépôt. Partie inférieure : différences entre les spectres avant et après photo-excitation à  $700\text{--}800\text{ nm}$ .

$\nu_1$  du superoxyde de nickel et celle du pic  $\nu_3$  du dioxyde ont la même réponse à l'expérience de photo-conversion que dans l'argon, mais elles donnent des proportions complètement différentes juste après dépôt (respectivement 31 et 69 %). La même technique peut être utilisée pour déceler et différencier les vibrations de basse fréquence de l'un et de l'autre dans la région de l'infrarouge lointain. (fig. 2.7). Les deux mode d'élongation Ni–O de l'espèce superoxyde apparaissent à  $542$  et  $449\text{ cm}^{-1}$ , très peu déplacé par rapport à leur position dans l'argon ( $538,3$  et  $551,7\text{ cm}^{-1}$ ). La structure isotopique du nickel est bien visible sur les modes fondamentaux du superoxyde, mais ce n'est pas le cas pour le mode de pliage du dioxyde de nickel dont le profil large et asymétrique

(largeur à mi-hauteur  $\approx 4 \text{ cm}^{-1}$ ) cache probablement les effets de site et les effets isotopiques. La fréquence du mode de pliage  $\nu_2$  ( $\Pi_u$  pour une structure linéaire  $D_{\infty h}$ ) est observée autour de  $130 \text{ cm}^{-1}$ , légèrement décalée vers le bleu par rapport à la valeur dans l'argon ( $125 \text{ cm}^{-1}$ ).

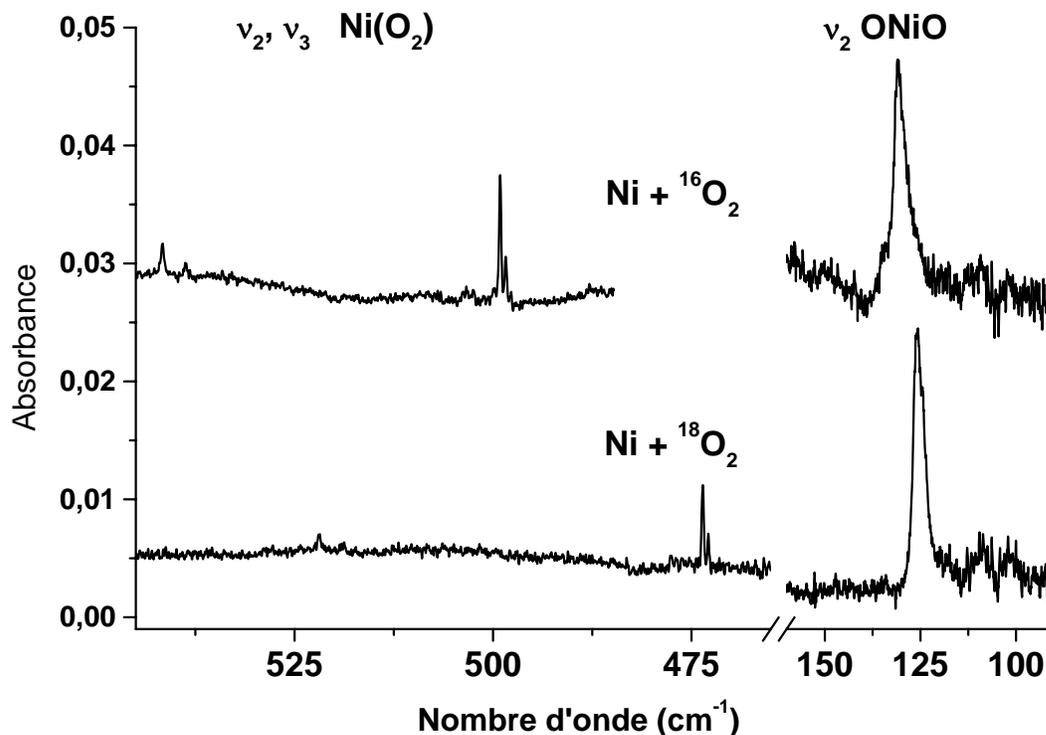


FIG. 2.7 – Comparaison des spectres d'absorption IR dans les régions  $550\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$  et  $150\text{--}80 \text{ cm}^{-1}$  pour les produits de la réaction  $\text{Ni} + \text{O}_2$  isolés en matrice de néon, avec les précurseurs  $^{16}\text{O}_2$  (en haut) et  $^{18}\text{O}_2$  (en bas).

Grâce à une meilleure sensibilité, des observations supplémentaires ont pu être faites dans le néon. De faibles signaux apparaissent dans la région  $1710\text{--}1630 \text{ cm}^{-1}$ , que les effets de concentrations ainsi que les expériences de photo-conversions nous permettent d'associer aux intenses pics de  $\nu_2$  et  $\nu_3$  de ONiO. Ces pics se présentent comme des paires avec approximativement le même éclatement de  $5,6 \text{ cm}^{-1}$ , un rapport d'intensité identique à celui observé sur  $\nu_3$  pour les

| Attribution  | Ni( <sup>16</sup> O <sub>2</sub> ) | Ni( <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O) | Ni( <sup>18</sup> O <sub>2</sub> ) |
|--|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| $\nu_1$ ( $A_1$ ) <sup>a</sup>                     | 968,4 (1) <sup>b</sup>             | 942,5                                | 915,7                              |
| $\nu_2$ ( <sup>58</sup> Ni) ( $A_1$ ) <sup>a</sup> | 541,6 (0,23)                       | 533,2                                | 521,9                              |
| $\nu_2$ ( <sup>60</sup> Ni)                        | 538,7                              | — <sup>c</sup>                       | 518,9                              |
| $\nu_3$ ( <sup>58</sup> Ni) ( $B_2$ ) <sup>a</sup> | 499,1 (0,5)                        | 484,7                                | 473,6                              |
| $\nu_3$ ( <sup>60</sup> Ni)                        | 498,4                              | 483,8                                | 472,9                              |

TAB. 2.6 – Fréquences observées ( $cm^{-1}$ ) pour les transitions vibrationnelles du complexe superoxyde de nickel isolé en matrice de néon à 3K.

<sup>a</sup>  $A'$  pour Ni<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O

<sup>b</sup> intensités relatives par rapport à  $\nu_1$

<sup>c</sup> trop faible pour être observé

deux isotopes du nickel <sup>58</sup>Ni et <sup>60</sup>Ni (fig. 2.8). La variation des intensités relatives de ces deux paires suivent le même comportement que celle observée pour les deux sites principaux de  $\nu_3$ , lors des effets de température et de photo-excitations. Avec <sup>18</sup>O comme précurseur, ces pics sont déplacés de 70  $cm^{-1}$ , et apparaissent comme des épaulements de la bande de rovibration de l'eau autour de 1630  $cm^{-1}$ . Avec la présence de <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O, un signal intermédiaire vers 1665  $cm^{-1}$  a pu être détecté. Sa faible intensité, ainsi que les déplacements isotopiques du nickel et de l'oxygène qui la concerne sont cohérents avec l'attribution de ce signal à une combinaison d'un quantum de  $\nu_3$  avec un mode vers 740  $cm^{-1}$ . De plus, dans l'échantillon contenant <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O, un faible pic vers 727  $cm^{-1}$ , avec une intensité relative par rapport à celle de  $\nu_3$  inférieur à 1 %, est cohérent avec le mode d'élongation symétrique des Ni–O de <sup>16</sup>ONi<sup>18</sup>O rendu actif en infrarouge par effet isotopique (fig. 2.9)

A partir des observations expérimentales de  $\nu_3$  et de  $\nu_1 + \nu_3$  du dioxyde, on obtient la valeur  $X_{13} = -9,7 \text{ cm}^{-1}$  et à partir de la relation approchée  $X_{11} \approx X_{33} \approx \frac{X_{13}}{4}$  on peut avoir une bonne approximation pour les triatomiques [34, 35],  $\omega_1 = 736,6$  et  $\omega_3 = 961,6 \text{ cm}^{-1}$  pour l'espèce isotopique <sup>16</sup>ONi<sup>18</sup>O. Pour <sup>16</sup>ONi<sup>16</sup>O, on peut facilement en déduire  $\nu_1 = 749 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_1 = 758,8 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_3 = 977,5 \text{ cm}^{-1}$ , dans ces conditions d'isolation en matrice de néon. La valeur de la fréquence du mode d'élongation symétrique est comparable avec la valeur  $745 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  estimée en phase gaz, par spectroscopie de photoélectron de l'anion ONiO<sup>-</sup> [21, 22]. Dans une récente

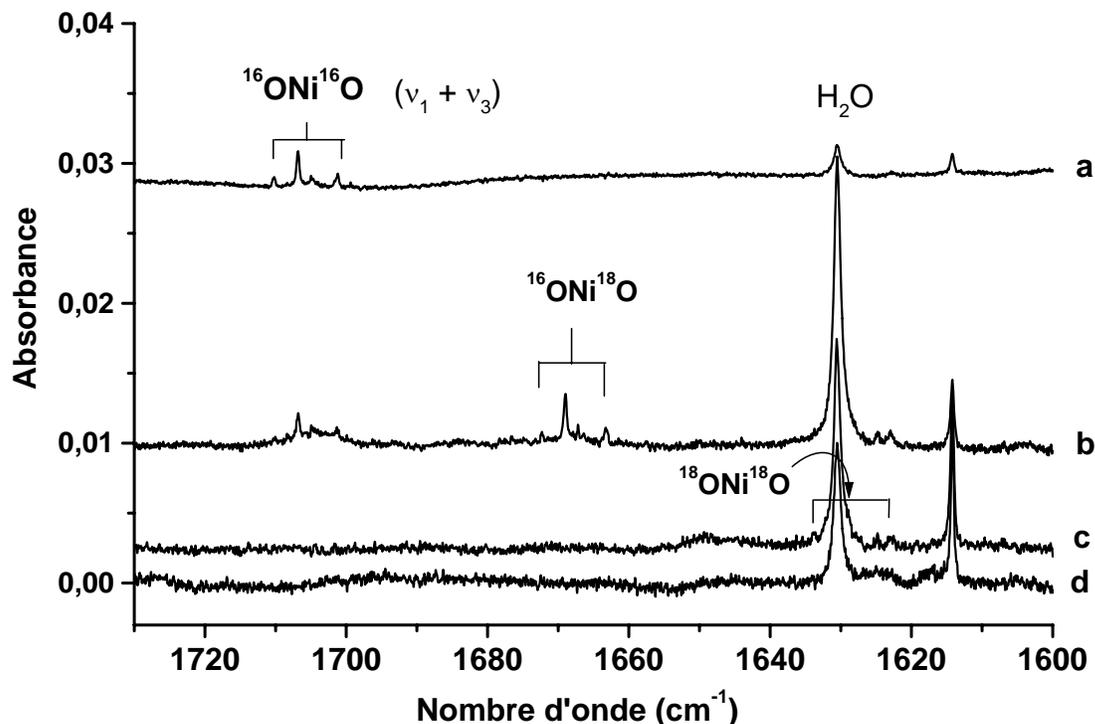


FIG. 2.8 – Comparaison des spectres d'absorption IR dans la région  $1720\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , région des combinaisons  $\nu_1 + \nu_3$  pour les différentes espèces isotopiques du dioxyde de nickel isolé en matrice de néon. Ni :  $O_2$  : Ne = 0,2 : 1 : 1000, avec (a)  $^{16}O_2$ , (b)  $^{16}O_2$  :  $^{16}O^{18}O$  :  $^{18}O_2 \approx 0,25$  : 0,5 : 0,25, (c)  $^{18}O_2$ , (d) expérience sans  $O_2$ .

étude, Ramond *et al.* [22] ont également observé un pic à  $250\text{ cm}^{-1}$  de celui de l'affinité de photodétachement électronique et discutent la possibilité de l'attribuer à une transition concernant deux quanta du mode de pliage, en avançant comme argument que la principale différence de structure entre l'anion et la molécule neutre est que, le premier est coudé et l'autre linéaire. Les auteurs avaient rejeté cette possibilité en tenant compte des valeurs prédites en DFT pour cette fréquence de déformation (autour de  $80\text{ cm}^{-1}$ ), mais la fréquence que nous avons mesuré vers  $130\text{ cm}^{-1}$  en matrice d'argon conforte cette hypothèse.

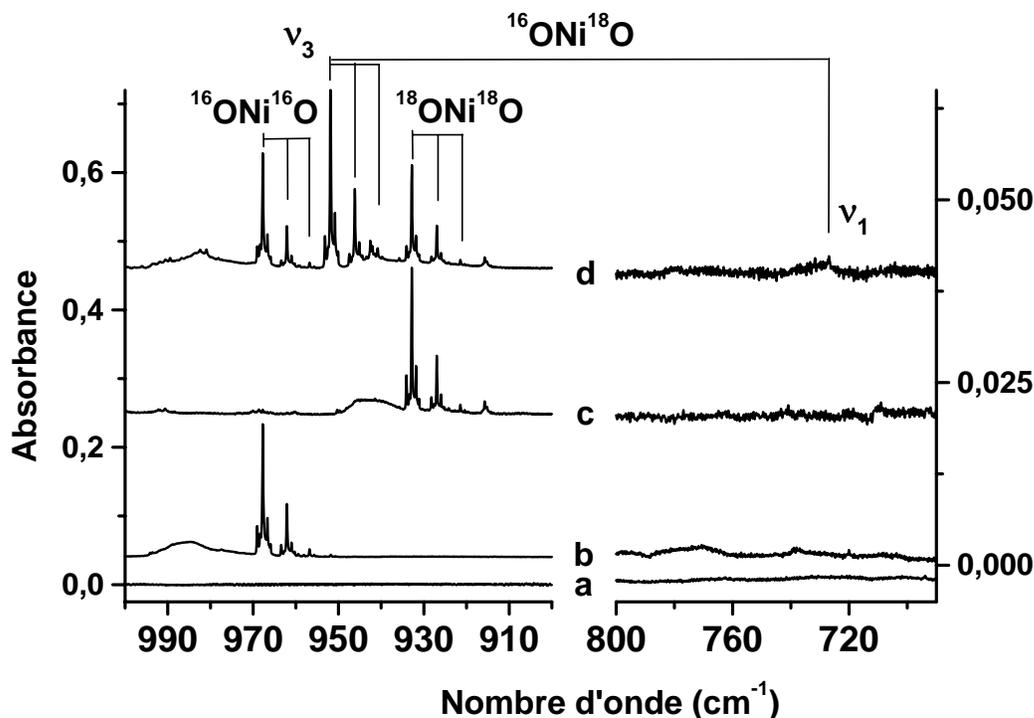


FIG. 2.9 – Comparaison des spectres d'absorption IR dans les régions  $1000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  et  $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  pour les différentes espèces isotopiques du dioxyde de nickel isolé en matrice de néon.  $\text{Ni} : \text{O}_2 : \text{Ne} = 0,2 : 1 : 1000$ , avec (a) expérience sans  $\text{O}_2$ , (b)  $^{16}\text{O}_2$ , (c)  $^{18}\text{O}_2$ , (d)  $^{16}\text{O}_2 : ^{16}\text{O}^{18}\text{O} : ^{18}\text{O}_2 \approx 0,25 : 0,5 : 0,25$ .

En s'inspirant des transitions électroniques de basse énergie observées pour les molécules NiO et CoO dans les régions du proche et moyen infrarouge [11, 36], nous avons également exploré dans ce domaine les transitions électroniques possibles. En effet, en plus des systèmes de bandes bien connus vers  $4500\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la transitions  $A\ ^3\Pi - X\ ^3\Sigma\ 0-0$  de NiO [36], et le faible pic 1-0 observé ici vers  $5270\text{ cm}^{-1}$  en matrice de néon ( $\Delta G_{\frac{1}{2}} = 770,0\text{ cm}^{-1}$ , comparé à  $769\text{ cm}^{-1}$  en phase gaz), plusieurs nouveaux pics ont pu être observés dans la région  $5000\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$  (fig. 2.10). Ils sont corrélés avec les absorptions de ONiO dans le moyen infrarouge lorsque l'on

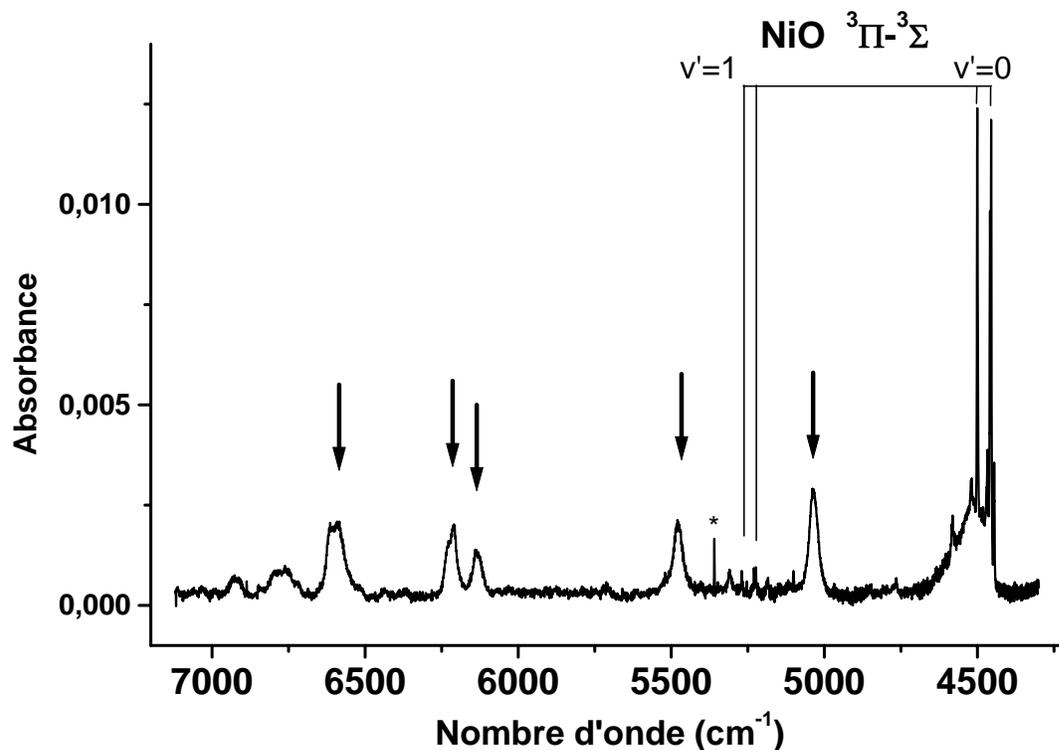


FIG. 2.10 – Spectre d'absorption électronique de NiO et NiO<sub>2</sub> dans le proche infrarouge. Produits de la réaction Ni + O<sub>2</sub> en matrice de néon. Le dépôt a été fait à 5 K pour mettre en valeur la formation de NiO comme on peut le voir sur les transition vibronique correspondantes. Les flèches désignent les transitions vibroniques de NiO<sub>2</sub> et l'astérisque, une bande de l'eau.

étudie les effets de concentration, de recuit ou photochimiques, et on peut les attribuer à des transitions électroniques à partir de l'état fondamental du dioxyde linéaire. Ces bandes sont relativement faibles et larges (30 cm<sup>-1</sup> à mi-hauteur) : l'ensemble est seulement trois fois plus intense que la  $\nu_3$  dans le moyen infrarouge. En comparaison, la bande de la transition permise de NiO A ³Π-X ³Σ 0-0, représenté dans la figure 2.10, est 800 fois plus intense que le pic du mode d'élongation de NiO vers 831,4 cm<sup>-1</sup>. Ceci démontre le caractère interdit des transitions de NiO<sub>2</sub> que l'on observe. De plus, les bandes observées à 5036, 5477, 6135, 6211 et 6601 cm<sup>-1</sup> sont

toutes déplacées lorsque l'on utilise  $^{18}\text{O}_2$  comme précurseur (respectivement 5027, 5461, 6073, 6191 et  $6582\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui prouve qu'aucune de ces bandes n'est due à une transition purement électronique, et l'origine sans vibration du système se trouverait dans la région en dessous de  $4900\text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 0,6\text{ eV}$ ). L'absence de motif identifiable comme une progression vibronique, ainsi que la faible intensité de ce système, suggère que l'on aurait affaire à une transition électronique au moins partiellement interdite avec un très fort couplage vibronique.

Pour conclure cette partie, nous pouvons affirmer avec certitude, que l'état électronique fondamental du complexe superoxyde  $\text{Ni}(\text{O}_2)$  observé dans le néon, qui est un milieu moins perturbant et donc plus proche de la phase gaz, est le même que dans l'argon. De plus, pour les états fondamentaux de  $\text{Ni}(\text{O}_2)$  et de  $\text{ONiO}$ , nous disposons d'un ensemble de paramètres vibrationnels plus complet et plus fiable, pour comparer avec les calculs de chimie quantique. La seule grande différence entre les deux matrices de gaz rare concerne les proportions des produits de la réaction  $\text{Ni} + \text{O}_2$  juste après dépôt, en l'absence de toute excitation externe. Ainsi, le rapport des concentrations  $\text{ONiO}/\text{Ni}(\text{O}_2)$  est de plus d'un ordre de grandeur supérieur dans le néon, dont les atomes sont plus légers par rapport à l'argon et qui a une moindre capacité à dissiper l'énergie interne de molécules-hôtes.

## 2.2.3 Modélisation théorique

### 2.2.3.1 Études préliminaires.

Le choix d'une fonctionnelle GGA non hybride et plus précisément de PW91 a été influencé par l'observation des travaux précédents sur les oxydes de métaux de transition de la première série [12, 17, 37, 38] et par une série de tests, que nous avons réalisés. On sait d'après les travaux de Bauschlicher [29] qu'un calcul Hartree-Fock simple et plus particulièrement l'échange HF tend à surestimer la stabilité du superoxyde dans son état triplet. Cette tendance s'observe également dans le comportement des fonctionnelles hybrides par rapport à celles qui sont purement DFT, sur les stabilités relatives du singulet  $^1A_1$  et du triplet  $^3B_1$ .

Au sujet de l'effet de base, nous avons également effectué des tests notamment sur l'utilisation des fonctions diffuses. En effet, il a déjà été observé que les fonctions diffuses ont tendance à amplifier et même peut-être à exagérer la contribution covalente dans les oxydes métalliques.

Ainsi, dans une étude précédente [17] sur le dioxyde de cobalt, compte tenu du caractère fortement ionique des liaisons de ce composé, une base fortement polarisée mais sans fonctions diffuses a permis d'obtenir des résultats plus cohérents. Il était donc intéressant de voir quelle est l'influence de ce phénomène sur la position énergétique relative des deux états électroniques ( $^1A_1$  et  $^3B_1$ ) candidats pour l'état fondamental.

Notre stratégie était de vérifier si les désaccords observés entre les observations expérimentales en matrice de gaz rare et les calculs de chimie quantique n'étaient pas dûs à des effets qui auraient été négligés dans les travaux précédents. On peut penser que dans ce genre de système, les effets relativistes peuvent jouer un rôle non négligeable, aussi nous avons étudié leur influence sur l'ordre énergétique de  $^1A_1$  et  $^3B_1$ . Le calcul de l'effet relativiste scalaire a été fait à l'aide de la méthode de Douglas–Kroll–Hess au second ordre telle qu'elle est implémentée dans le logiciel *Gaussian03*.

Enfin, l'influence de l'environnement a été étudiée pour savoir si ce dernier n'induisait pas une stabilisation d'un état plus importante que pour l'autre. En effet, la technique d'isolation en matrice repose sur l'inertie chimique et physique des gaz rares. Une molécule dans une cage matricielle (c'est à dire un site ou une lacune du cristal) est isolée des autres mais interagit avec les atomes de gaz rare qui l'entourent. Aucune réaction avec ces derniers n'est attendue, mais les interactions de type électrostatique ne peuvent être écartées. On peut donc concevoir que l'environnement puisse conduire à des interactions de type dipôle–dipôle induit. Tenir compte de la totalité du cristal dans le calcul aboutirait à un calcul trop lourd. Les techniques de calcul des systèmes périodiques, à l'aide d'ondes planes, ne peuvent être appliquées à la matrice puisque le composé étudié, jouant le rôle d'un dopant, n'est présent que de façon très dispersée. Si l'on devait considérer une maille élémentaire pour le calcul, elle serait bien trop grande, et l'utilisation de calculs périodiques ne serait pas pertinente. De plus, il n'est pas certain, *a priori*, que cette interaction soit significative. On peut avoir une idée de son importance en effectuant les calculs, non pas sur le système  $\text{NiO}_2$  mais sur  $G_r\text{-NiO}_2$ ,  $G_r$  étant un atome de gaz rare. Ono et Taketsugu [39, 40, 41] ont développé cette idée et ont étudié l'interaction d'une molécule de dopant avec un seul atome de gaz rare. Ils ont montré qu'une interaction non négligeable existait entre un atome de gaz rare et l'atome de nickel dans le composé  $\text{NiCO}$ . L'énergie d'interaction, calculée au niveau CCSD(T) est respectivement 9,55 ; 3,71 et 5,97  $\text{kcal.mol}^{-1}$  pour  $\text{Ar-NiCO}$ ,

Ne–NiCO et He–NiCO. Ils ont prédit un déplacement de la fréquence du mode de déformation de 30 à 40  $cm^{-1}$  et ont suggéré l'hypothèse que les observations antérieures en matrices étaient peut-être relatives à ces complexes contenant un atome de gaz rare.

Nous avons donc exploré cette idée et avons réalisé les calculs sur des systèmes Ar–NiO<sub>2</sub> et Ne–NiO<sub>2</sub>. Cependant, étant donné que les espèces moléculaires en matrice sont entourées d'atomes de gaz rare, le choix d'un seul atome est plutôt arbitraire. En fait, si l'effet dipôle–dipôle induit est principalement responsable de l'interaction calculée entre le complexe et l'atome de gaz rare, aussi, compléter la couche de la cage autour peut conduire à des effets de compensation. Il faut un modèle qui tienne compte du milieu dans son ensemble, quitte à ce qu'il soit plus simple. En effet, si les interactions avec la matrice sont majoritairement d'ordre électrostatique, on peut se limiter à inclure uniquement cet effet dans le calcul.

Nous avons donc utilisé, pour étudier l'effet d'un milieu polarisable, le modèle SCIPCM (*Self-Consistent isodensity polarized continuum model*) [42]. On simule ainsi la réponse du milieu à la présence d'un champ induit par la polarisation du milieu, causé par la présence d'un dopant polaire. L'optimisation de la structure du système moléculaire est ainsi effectuée en le plaçant dans une cavité caractérisée par la constante diélectrique du milieu, disponible dans la littérature.

### 2.2.3.2 Les points stationnaires.

La première étape de caractérisation des surfaces de potentiel a d'abord été la localisation de tous les points stationnaires, suivie par des calculs de fréquence pour déterminer leurs natures. Les optimisations de géométrie ont été faites dans la symétrie  $C_{2v}$ . Deux types de structures ont été considérées : les structures cycliques pour lesquelles l'angle  $\widehat{ONiO} < 90^\circ$ , à savoir ce que nous appelons le superoxyde Ni(O<sub>2</sub>), et les formes plus ouvertes avec  $\widehat{ONiO} > 90^\circ$  que nous appelons dioxyde ONiO. Chaque structure a été optimisée pour plusieurs multiplicités de spin : quintet, triplet et singulet. À ce sujet, nous devons souligner que la DFT peut être utilisée de façon pragmatique pour explorer les états les plus bas de chaque multiplicité de spin et de chaque symétrie spatiale, puisque d'un certain côté ils représentent « l'état fondamental » dans une symétrie particulière (c'est l'approche  $\Delta$ SCF).

Toutes les structures optimisées sont représentées dans la figure 2.11. Chaque géométrie est caractérisée par deux paramètres,  $r$  et  $R$ , respectivement la distance internucléaire O–O et la dis-

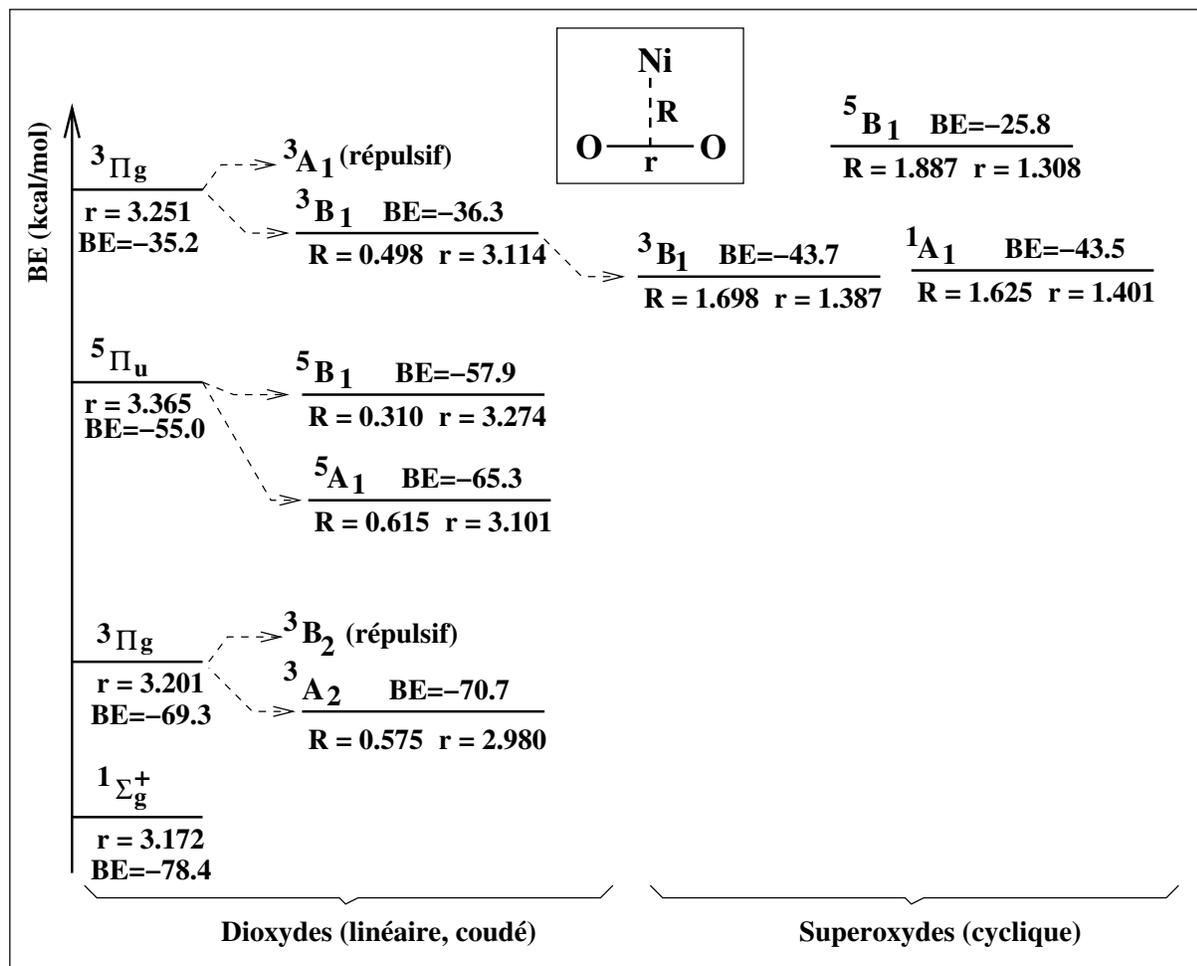


FIG. 2.11 – Propriétés géométriques et énergétiques des structures optimisées. Les distances sont en Å. Les énergies de liaison (BE) sont calculées par rapport aux états fondamentaux des fragments, Ni et O<sub>2</sub>.

tance entre Ni et le milieu du segment OO. L'énergie de liaison (BE) de chaque structure définie par rapport à Ni (triplet) + O<sub>2</sub> (triplet), est également reportée dans la figure 2.11. Parmi les structures superoxyde (cycliques), trois points stationnaires (minima locaux) ont été trouvés correspondant aux états électroniques  $5B_1$ ,  $3B_1$  et  $1A_1$ . À ce niveau de calcul, les deux états les plus bas, à savoir  $3B_1$  et  $1A_1$ , sont quasi dégénérés ( $BE \approx -44 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et environ  $18 \text{ kcal.mol}^{-1}$  plus stables que le quintet  $5B_1$ . La distance internucléaire O-O augmente suivant l'ordre  $5B_1$ ,

$^3B_1$ ,  $^1A_1$ . Bien que l'état  $^3B_1$  soit légèrement plus stable que  $^1A_1$  (de  $0,23 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), l'ajout d'effets relativistes scalaires aux calculs PW91PW91/6-311G(3df) renverse cet ordre de sorte que le singulet  $^1A_1$  devient légèrement plus stable (de  $0,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) que le triplet  $^3B_1$ . L'ordre est donc inversé par rapport au précédentes études DFT, ce qui est en meilleur accord avec les prédictions de Bauschlicher [29] au niveau CCSD(T). On notera cependant que la différence entre ces états est très petite.

|                          | $^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}_2$ | $^{60}\text{Ni}^{16}\text{O}_2$ | $\Delta\omega$ | $^{58}\text{Ni}^{18}\text{O}_2$ | $\Delta\omega$ | $^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ | $\Delta\omega$ |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|--|----------------|
| ONiO $^1\Sigma_g^a$      |                                 |                                 |                |                                 |                |  |                |
| $\omega_1$               | 874                             | 874                             | 0              | 824                             | 50             | 847  | 27             |
| $\omega_2$               | 118                             | 117                             | 1              | 114                             | 4              | 116  | 2              |
| $\omega_3$               | 1111                            | 1104                            | 7              | 1070                            | 41             | 1092                                       | 19             |
| NiO <sub>2</sub> $^1A_1$ |                                 |                                 |                |                                 |                |  |                |
| $\omega_1$               | 1018                            | 1017                            | 1              | 961                             | 57             | 990  | 28             |
| $\omega_2$               | 623                             | 620                             | 3              | 599                             | 24             | 613  | 10             |
| $\omega_3$               | 567                             | 566                             | 1              | 537                             | 30             | 550  | 17             |
| NiO <sub>2</sub> $^3B_1$ |                                 |                                 |                |                                 |                |  |                |
| $\omega_1$               | 1000                            |                                 |                |                                 |                |  |                |
| $\omega_2$               | 634                             |                                 |                |                                 |                |  |                |
| $\omega_3$               | 194                             |                                 |                |                                 |                |  |                |

TAB. 2.7 – Fréquences harmoniques calculées  $\omega_i$  et déplacements isotopiques  $\Delta\omega$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des composés intéressants

<sup>a</sup> Expérimentalement dans cette études nous avons obtenu :  $\omega_1 = 758,8$ ;  $\nu_2 = 130$ ;  $\omega_3 = 977,5 \text{ cm}^{-1}$

S'inspirant d'une idée développé par Ono *et al.* [39, 40, 41], nous avons ajouté un atome de gaz rare au système, en interaction avec le métal (en gardant toujours la symétrie  $C_{2v}$ ). Cet essai a seulement induit une petite différence dans l'écart  $^3B_1-^1A_1$ , de  $0,7$  et  $2,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  avec, Ne et Ar respectivement. Lorsque toute la couche de solvatation est décrite à l'aide du modèle SCIPCM, on observe des effets infimes à savoir la stabilisation de l'état singulet de  $80$  et  $180 \text{ cm}^{-1}$  avec, le néon et l'argon respectivement. Comme on peut le voir dans le tableau 2.7, la fréquence du mode

d'élongation antisymétrique des liaisons NiO est en désaccord total avec l'expérience lorsqu'il s'agit du triplet (155% d'erreur) alors que pour le singulet elle est convenablement reproduite (12 à 15 % d'erreur).

Pour le dioxyde linéaire de nickel, les structures des trois états les plus bas pour chaque multiplicité de spin ont été optimisées :  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Pi_g$  et  $^5\Pi_u$ . L'état singulet est le plus bas :  $10 \text{ kcal.mol}^{-1}$  plus bas que le triplet et  $25 \text{ kcal.mol}^{-1}$  en dessous du quintet. Les fréquences calculées montrent que le singulet est un minimum alors que les états  $^3\Pi_g$  et  $^5\Pi_u$  sont des états de transition. En effet, la structure optimisée de l'état  $^3\Pi_g$  présente une fréquence de vibration imaginaire qui concerne l'un des deux modes de déformation angulaire  $\widehat{\text{ONiO}}$ . Ce deux modes sont, dans la majorité des cas, dégénérés. Ici, on se trouve devant un effet Renner-Teller (le cas (c) d'après Lee *et al.* [43]) dans lequel les deux surfaces dégénérées lorsque la molécule est linéaire se séparent quand la molécule devient  $C_{2v}$ , en une surface répulsive  $^3B_2$  et une surface attractive  $^3A_2$ , le minimum local correspond donc à l'angle  $\widehat{\text{ONiO}} = 137,7^\circ$ . Dans l'état  $^5\Pi_u$ , ces deux modes de vibrations possèdent chacun une fréquence imaginaire différente, ce qui correspond à un autre type d'effet Renner-Teller (le cas (d) d'après Lee *et al.* [43]). Dans la symétrie  $C_{2v}$  cette structure donne lieu à deux surfaces attractives  $^5A_1$  et  $^5B_1$  dont les minima locaux sont respectivement pour les angles  $\widehat{\text{ONiO}}$  de  $136,7^\circ$  et  $158,6^\circ$ , le premier étant légèrement plus stable.

### 2.2.3.3 Chemin Thermique

Dans une seconde étape, nous avons construit la surface d'énergie potentielle, ou plus précisément la coupe correspondant à la contrainte selon laquelle l'énergie est minimale selon  $r$ . Cette contrainte, ainsi que la symétrie  $C_{2v}$ , font que l'on représente l'énergie en fonction uniquement de la coordonnée  $R$ . Pour construire ces courbes, nous avons parcouru l'espace des  $R$  de 0 à environ  $5 \text{ \AA}$ , distance pour laquelle on considère que Ni n'interagit plus avec  $\text{O}_2$ . Pour chaque point  $R$ , on fixe ce dernier et on optimise  $r$ . On utilise l'instruction `SCF=symm` du logiciel *Gaussian03* [44] pour conserver la symétrie spatiale de la fonction d'onde d'un point à l'autre. Sur la figure 2.12 on peut voir quatre de ces courbes obtenues pour les trois états liés cycliques ( $^5B_1$ ,  $^3B_1$  et  $^1A_1$ ) et pour l'état correspondant au minimum global, c'est à dire l'état fondamental du dioxyde ( $^1\Sigma_g^+$ ). On peut, à partir de ces courbes, noter deux points importants. D'une part, la surface pour laquelle le superoxyde  $^5B_1$  correspond à un minimum, tend vers l'énergie de Ni (triplet) +  $\text{O}_2$  (triplet)

lorsque  $R$  est très grand, ce qui confirme la « *size-consistency* » de la méthode de calcul. D'autre part, le dioxyde dans l'état  $^1\Sigma_g^+$  corrèle avec un superoxyde dans l'état  $^1A_1$  qui est différent du minimum local précédemment calculé.

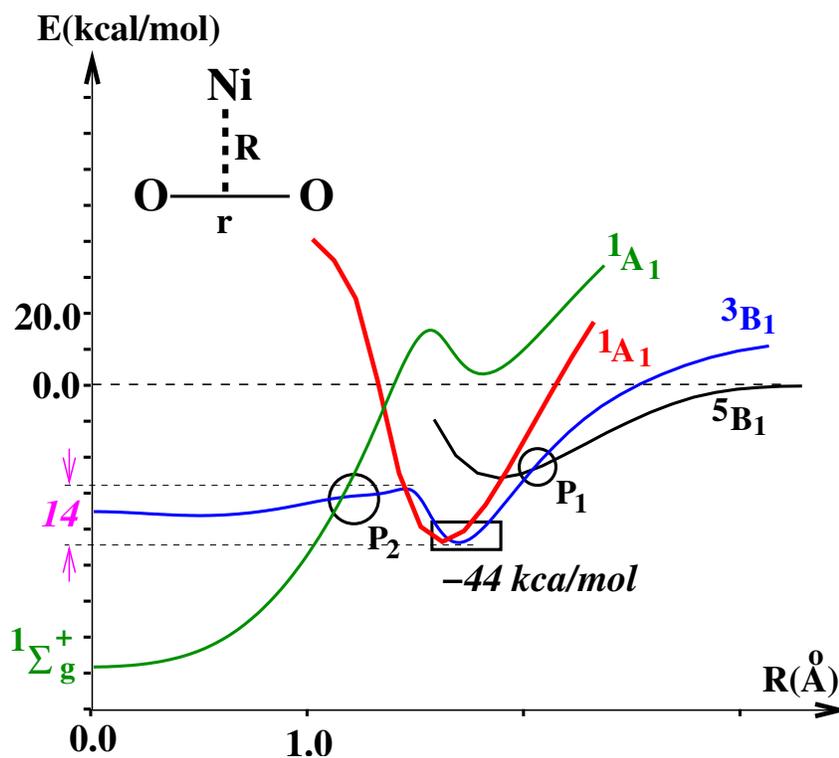


FIG. 2.12 – Surfaces de potentiel, des réactifs ( $Ni(^3D) + O_2(^3\Sigma_g^-)$ ) au dioxyde linéaire  $ONiO(^1\Sigma_g^+)$ .  $P_1$  et  $P_2$  représentent les croisements entre les surfaces. Les deux minima presque dégénérés  $^1A_1$  et  $^3B_1$  du superoxyde cyclique sont indiqués par un rectangle

On peut, à partir des courbes d'énergie potentielle représentées en figure 2.12 proposer l'évolution réactionnelle suivante :

1. La réaction commence par Ni et  $O_2$  à l'infini, les deux partenaires sont dans des états triplet. L'approche se fait sur la surface  $^5B_1$  et évolue vers la formation du superoxyde  $Ni(O_2)$ . Le processus se poursuit sur la surface  $^3B_1$  du fait du croisement favorable avec cette dernière (point  $P_1$ ). Les puits de potentiel des surfaces  $^1A_1$  et  $^3B_1$  sont presque isoénergétiques mais la première surface croisée est celle de l'état triplet. On peut conclure

que la réaction  $\text{Ni} + \text{O}_2$  conduit à la formation du complexe superoxyde cyclique dans l'état  ${}^3B_1$ . Ensuite soit une relaxation vers l'état singulet s'en suit et le superoxyde est piégé dans l'état métastable  ${}^1A_1$ , soit le système reste sur la surface triplet, et, compte tenu de l'énergie produite au cours de ce processus ( $\approx -44 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), ils possèdent une certaine quantité d'énergie interne non négligeable.

2. À ce stade, si l'énergie interne n'est pas dispersée par la cage matricielle, le complexe superoxyde peut surmonter la barrière de  $14 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et poursuivre son évolution sur la surface  ${}^3B_1$ , vers le second minimum de cette surface. Un croisement entre cette surface et la deuxième  ${}^1A_1$  (point  $P_2$ ) permet au système de se relaxer vers le produit final, à savoir le dioxyde linéaire dans l'état  ${}^1\Sigma_g^+$ .

La formation des deux composés observés en matrice de gaz rare peut donc facilement être envisagé à partir des partenaires dans les états  ${}^3D$  pour le nickel et  ${}^3\Sigma_g^-$  pour  $\text{O}_2$ , et ce, à basse température et sans l'apport d'une énergie externe. La différence importantes dans les rendement relatifs de superoxyde et de dioxyde après dépôt (85 : 15 % dans l'argon et 30 : 70 % dans le néon) pourrait s'expliquer par la plus grande capacité de la matrice d'argon à absorber l'excédent d'énergie interne (vibrationnelle) sur la surface triplet, et à favoriser la relaxation vers l'état métastable  ${}^1A_1$  pour lequel l'énergie d'activation est beaucoup plus grande.

#### 2.2.3.4 Les chemins d'insertion : processus photochimique.

Dans le but de comprendre la réaction photochimique  $\text{Ni}(\text{O}_2) ({}^1A_1) \rightarrow \text{ONiO} ({}^1\Sigma_g^+)$ , nous avons exploré les possibles chemins passant par des état électroniques excités. La figure 2.13 illustre les surfaces des états excités qui interviennent dans ces chemins. L'état initial superoxyde est  ${}^1A_1$  et les état excités singulets sont  ${}^1B_1$ , un autre  ${}^1A_1$ , et  ${}^1B_2$ . Trois états électroniques pour les dioxydes ONiO ont déjà été calculés en utilisant la méthode  $\Delta\text{SCF}$  ( ${}^1\Sigma_g^+$ ,  ${}^3\Pi_g$  et  ${}^5\Pi_u$ ). Les surfaces correspondants ( ${}^1A_1$  qui correspond dans  $C_{2v}$  à  ${}^1\Sigma_g^+$ , et  ${}^3A_2$  à  ${}^3B_2$  et  ${}^3\Pi_g$  par effet Renner-Teller) sont construites toujours en utilisant la commande `SCF=symm` pour s'assurer de la symétrie. Deux nouveaux états excités ( ${}^1B_1$  et  ${}^1B_2$ ) ont été obtenus à partir de l'état fondamental superoxyde, en se servant uniquement de simples excitations par la méthode TDDFT. Dans un premier temps, la TDDFT est utilisée pour déterminer les transitions verticales. Les états excités trouvés sont alors utilisés comme références, et recalculés en utilisant la procédure `guess=alter`.

Ceci permet de calculer l'état excité avec la DFT traditionnelle. Si l'énergie calculée de cette façon est voisine de celle obtenue en TDDFT, on peut utiliser la DFT pour optimiser la géométrie pour l'état considéré en utilisant son fichier « \*.chk ». On utilise cette procédure parce que, pour l'instant, on peut réaliser à peu près tous les calculs qui nous intéressent avec la DFT classique (comme l'optimisation de géométrie, les calculs de fréquences ou le parcours de surfaces d'énergie potentielle) contrairement à la TDDFT telle qu'elle est implémentée dans *Gaussian03*. En utilisant cette méthode, nous avons calculé les surfaces de ces deux états excités ( $^1B_1$  et  $^1B_2$  sur la figure 2.13) en partant du superoxyde. On notera que la méthode SAC-CI nous a permis de trouver les mêmes excitations verticales, mais le calcul des surfaces de potentiel aurait été trop long.

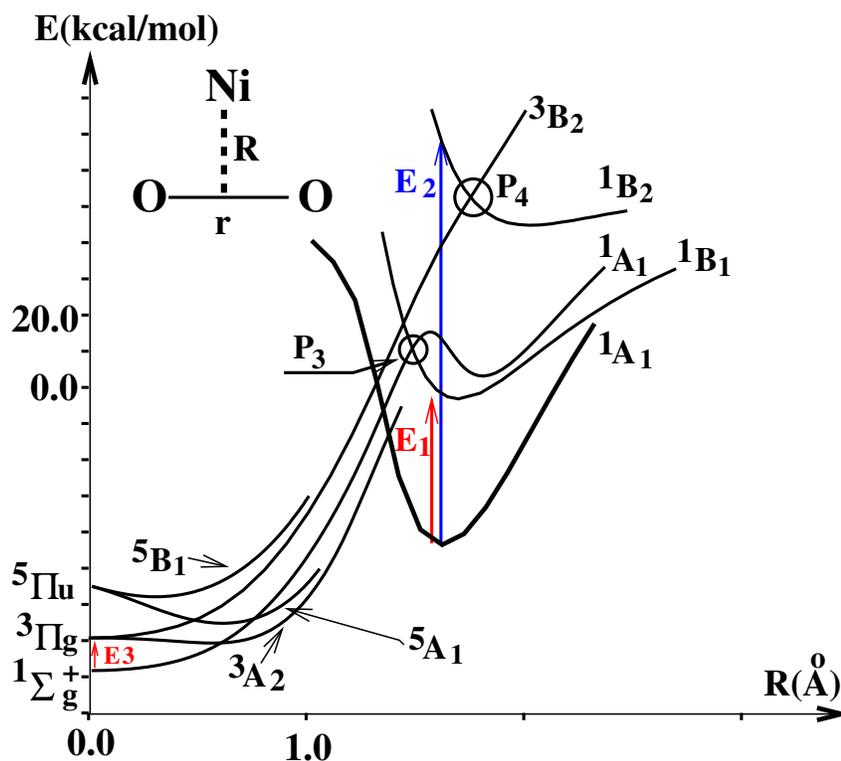


FIG. 2.13 – Surfaces de potentiel, des réactifs ( $\text{Ni } ({}^3D) + \text{O}_2 ({}^3\Sigma_g^-)$ ) au dioxyde linéaire  $\text{ONiO } ({}^1\Sigma_g^+)$ .  $P_3$  et  $P_4$  représentent des croisements entre surfaces.  $E_1$  et  $E_2$  sont deux excitations verticales dont les énergies sont respectivement 685 et 253 nm.  $E_3$ , l'excitation verticale  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Pi_g$  est de  $\approx 3060$  nm.

Les transitions verticales de l'état  ${}^1A_1$  vers les états excités  ${}^1B_1$  et  ${}^1B_2$  sont représentés sur la figure 2.13 par les flèches  $E_1$  et  $E_2$ . Nous proposons ici deux chemins réactionnels de formation du dioxyde ONiO à partir du superoxyde cyclique.

1. La première voie débute par la transition verticale  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ , qui correspond à une simple excitation d'un électron d'une orbitale  $b_1$  vers une orbitale  $a_1$ . La différence d'énergie entre le fond de puits de la surface  ${}^1A_1$  et le point de  ${}^1B_1$  situé à sa verticale,  $E_1$ , est de  $42 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ce qui est comparable avec l'une des énergies d'excitation qui expérimentalement a donné lieu à l'insertion ( $36 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Il faut préciser que le croisement entre les deux surfaces diabatique ( ${}^1B_1$  et  ${}^1\Sigma_g^+$ ) de même spin (voir le point P<sub>3</sub> fig. 2.13), devrait être fortement évité. La barrière réelle devrait être plus basse, voir inexistante, ce qui permet au systèmes de se relaxer le long de la surfaces  ${}^1\Sigma_g^+$  jusqu'au produit final, le dioxyde ONiO dans son état singulet.
2. L'autre chemin photochimique correspond à l'excitation verticale  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$  (une simple excitation  $b_2 \rightarrow a_1$ ), qui nécessite une énergie  $E_2$  de  $113 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , ce qui est proche de la deuxième énergie d'excitation photochimique expérimentale ( $95 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Le croisement entre les surfaces diabatiques  ${}^1B_2$  et  ${}^3B_2$  de multiplicités de spin différentes (voir P<sub>4</sub>) sera faiblement évité et le couplage spin-orbite peut générer deux nouvelles surfaces adiabatiques. Par conséquent, le changement de spin au cours de l'approche Ni – O<sub>2</sub> sur la surface adiabatique inférieure, peut mener à la surface triplet et évoluer vers le dioxyde dans l'état  ${}^3\Pi_g$ . Le système peut encore se stabiliser spontanément à cause de l'effet Renner-Teller qui caractérise cette région de la surface, et continuer sur la surface  ${}^3A_2$  vers une structure dioxyde coudée méta-stable. Finalement, le croisement entre cette surface  ${}^3A_2$  et la  ${}^1\Sigma_g^+$  au voisinage du minimum de  ${}^3A_2$  permet au composé d'évoluer vers le dioxyde linéaire singulet.

### 2.2.3.5 Les états électroniques de basse énergie de ONiO

La première simple excitation à partir de l'état fondamental du dioxyde ONiO ( ${}^1\Sigma_g^+$ ) mène au triplet linéaire  ${}^3\Pi_g$ . L'énergie de la transition verticale correspondante calculée est de  $9,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $0,405 \text{ eV}$  ou  $3266 \text{ cm}^{-1}$ ). La relaxation du dioxyde dans cet état, se fait *via* la surface  ${}^3A_2$  par effet Renner-Teller, vers une structure coudée ( $R_{\text{NiO}} = 1.595 \text{ \AA}$

et  $\widehat{\text{ONiO}} = 137,7^\circ$ ). Les fréquences de vibration calculées pour ce minimum local sont :  $\nu_1 = 858$  (7,5),  $\nu_2 = 168$  (24,2) et  $\nu_3 = 1004$   $cm^{-1}$  (63  $km.mol^{-1}$ ).

Une autre excitation de l'état  $^1\Sigma_g^+$  vers un quintet  $^5\Pi_u$ , moins probable que la précédente, peut être proposée. L'énergie d'excitation est beaucoup plus grande ( $\approx 8100$   $cm^{-1}$ ). La molécule, dans l'état  $^5\Pi_u$  dispose de deux voies de relaxation du fait de l'effet Renner-Teller (les surfaces  $^5A_1$  et  $^5B_1$ ). La surface  $^5A_1$  mène à un minimum plus bas, dont les fréquences calculées sont :  $\nu_1 = 761$  (2,8),  $\nu_2 = 225$  (19,7) et  $\nu_3 = 787$   $cm^{-1}$  (7,8  $km.mol^{-1}$ ).

L'ensemble des faibles transitions vibroniques observées aux alentours de  $5000$   $cm^{-1}$  est en bon accord avec la première transition proposée. Ceci accrédite la validité des surfaces de potentiel que nous avons calculées. On peut, en s'appuyant sur ces dernières, compléter les observations de spectroscopie de photoélectron sur l'anion  $\text{ONiO}^-$  [21]. En particulier, nous pouvons attribuer le signal observé à  $3,45$   $eV$  ( $0,4$   $eV$  au dessus de l'état fondamental) au photodétachement d'un électron de  $\text{ONiO}^-$  vers l'état  $^3A_2$  de  $\text{ONiO}$  que nous situons par le calcul  $0,405$   $eV$  au dessus de l'état fondamental  $^1\Sigma_g^+$ .

# Bibliographie

- [1] A. J. Merer, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 40, 407, 1989.
- [2] C. W. Bauschlicher, Jr. et P. Maitre, *Theor. Chim. Acta*, vol. 90, 189, 1995.
- [3] G. L. Gutsev, B. K. Rao et P. Jena, *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, 5374, 2000.
- [4] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.*, vol. 52, 1033, 1970.
- [5] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, vol. 90, 1007, 1989.
- [6] R. A. Kendall, T. H. Dunning et R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, vol. 96, 6796, 1992.
- [7] T. C. DeVore et T. N. Gallaher, *J. Chem. Phys.*, vol. 71, 474, 1979.
- [8] M. Krauss et W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.*, vol. 82, 5584, 1985.
- [9] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll et H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, vol. 86, 2123, 1987.
- [10] E. L. Uzunova, G. S. Nikolov et M. H., *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, 4104, 2002.
- [11] D. Danset et L. Manceron, *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, 11324, 2003.
- [12] G. L. Gutsev, B. K. Rao et P. Jena, *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, 11961, 2000.
- [13] D. Danset, *Étude des premières étapes réactionnelles de l'oxydation du cobalt mono- et diatomique par l'oxygène moléculaire par isolation en matrice de gaz rare et spectroscopies d'absorption électronique et vibrationnelle.*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [14] R. J. Van Zee, Y. M. Hamrick, S. Li et W. Weltner, Jr., *J. Phys. Chem.*, vol. 96, 7247, 1992.
- [15] E. Uzunova, G. St. Nikolov et H. Mikosch, *Chem. Phys. Chem.*, vol. 5, 192, 2004.
- [16] G. Chertihin, A. Citra, L. Andrews et C. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, 8793, 1997.
- [17] D. Danset, M. E. Alikhani et L. Manceron, *J. Phys. Chem. A*, vol. 97, 105, 2005.

- [18] D. Danset, M. E. Alikhani et L. Manceron, *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, 105, 2005.
- [19] C. E. Brown, S. A. Mitchell et P. A. Hackett, *J. Phys. Chem.*, vol. 95, 1062, 1991.
- [20] R. Matsui, K. Senba et K. Honma, *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, 179, 1997.
- [21] H. Wu et L. S. Wang, *J. Chem. Phys.*, vol. 107, 16, 1997.
- [22] T. Ramond, G. E. Davico, F. Hellberg, P. Salen, P. Söderqvist et W. C. Lineberger, *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 216, 1, 2002.
- [23] A. Citra, G. V. Chertihin et L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, 3109, 1997.
- [24] D. Danset, L. Manceron et L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, 7205, 2001.
- [25] M. R. Blomberg, P. E. Siegbahn et A. Strich, *Chem. Phys.*, vol. 97, 287, 1985.
- [26] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, H. Partridge et M. Sodupe, *J. Phys. Chem.*, vol. 97, 856, 1993.
- [27] K. Deng, J. Yang et Q. Zhu, *J. Chem. Phys.*, vol. 118, 6868, 2003.
- [28] E. Uzunoza, G. S. Nikolov et H. Mikosch, *ChemPhysChem*, vol. 5, 192, 2004.
- [29] C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, 2871, 2004.
- [30] J. Troe, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem*, vol. 87, 161, 1983.
- [31] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, vol. 88, 2547, 1988.
- [32] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, vol. 45, 13 244, 1992.
- [33] H. Huber et G. A. Ozin, *Can. J. Chem.*, vol. 50, 3746, 1972.
- [34] M. Mills et A. G. Robiette, *Mol. Phys.*, vol. 56, 743, 1985.
- [35] M. Mills, *Mol. Phys.*, vol. 61, 711, 1987.
- [36] R. S. Ram et P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 155, 315, 1992.
- [37] D. Danset, M. E. Alikhani et L. Manceron, *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, 105, 2005.
- [38] G. L. Gutsev, B. K. Rao, P. Jena, X. Li et L. S. Wang, *J. Chem. Phys.*, vol. 113, 1473, 2000.
- [39] Y. Ono et T. Taketsugu, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 385, 85, 2004.
- [40] Y. Ono et T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, 5464, 2004.
- [41] Y. Ono et T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, vol. 120, 6035, 2004.
- [42] J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, vol. 100, 16 098, 1996.

- [43] T. J. Lee, D. J. Fox, H. F. Schaeffer III et R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, vol. 81, 356, 1984.
- [44] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez et J. A. Pople, « Gaussian 03, Revision C.02 », {Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004}

## Chapitre 3

# Les oxydes de type $M_2O_2$ (avec $M = \text{Cr}, \dots, \text{Cu}$ ): structure électronique et propriétés spectroscopiques.

### 3.1 Problème de « Symmetry dilemma »

Ce vocabulaire a été pour la première fois introduit par Löwdin en chimie quantique [1]. En effet, dans le cadre de l'approximation orbitalaire, la résolution de l'équation de Schrödinger selon le formalisme Hartree-Fock nous permet d'atteindre une fonction d'onde approximative (cependant normalisée) satisfaisant le principe variationnel:

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \leq E_0 \quad (3.1)$$

où  $E_0$  est l'énergie exacte du système considéré. Dans ce formalisme, la fonction d'onde appartient à une représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule. Nous rappelons qu'une paire d'électrons de spin opposés occupe la même orbitale moléculaire (ou la même région d'espace moléculaire) dans le déterminant de Slater. Par conséquent, la fonction d'onde  $RHF$  est

une bonne représentation de la fonction d'onde moléculaire en première approximation pour des molécules qui présentent un fort couplage antiferromagnétique. Ce qui est le cas de la majorité des molécules organiques. Par contre, pour les complexes de métaux de transition où le couplage antiferromagnétique entre deux radicaux est plutôt faible, le formalisme « *restricted molecular orbital Slater determinant* » ne convient pas du tout et une solution monodéterminantale doit permettre aux électrons  $\alpha$ - $\beta$  faiblement couplés d'occuper des espaces différents dans la molécule. La fonction d'onde est alors bien représentée par un déterminant de Slater *UHF* (*Unrestricted HF*). [2, 3] La solution *UHF* suivie par un test de stabilité est communément appelée la solution *UHF-BS* (*Broken Symmetry*). Autrement dit, il est possible d'obtenir une fonction d'onde approximative en brisant la symétrie, et d'atteindre une énergie encore plus basse que  $E_{HF}$  :

$$E_{HF}^{BS} = \langle \Psi_{HF}^{BS} | \hat{H} | \Psi_{HF}^{BS} \rangle \leq E_{HF}$$

où l'exposant *BS* désigne la méthode « *Broken Symmetry* ».

Bien que cette fonction d'onde ( $\Psi_{HF}^{BS}$ ) soit au sens variationnel meilleure que  $\Psi_{HF}$ , nous devons néanmoins noter qu'elle ne représente pas correctement la symétrie moléculaire et par conséquence elle pourrait aboutir à des prédictions suspectes, sinon erronées. A titre indicatif, la géométrie optimisée pourrait mener artificiellement à un abaissement de symétrie structurale sans pour autant qu'il y ait une raison physique pour cela (comme un effet Jahn-Teller par exemple). Cette erreur sur une propriété de premier ordre peut entraîner une erreur sur des propriétés de second ordre comme le moment dipolaire et fréquences vibrationnelles. [4, 5, 6, 7] A titre indicatif, nous pouvons citer le cas du superoxyde  $LiO_2$  pour lequel la solution BS (*UHF*) aboutit à une énergie plus basse que la solution « *Restricted open-shell* » (*ROHF*) mais pour une géométrie de symétrie  $C_s$  [4]. Il faut se rappeler que l'analyse expérimentale (spectres infrarouge et Raman RPE) a mis en évidence une structure de symétrie  $C_{2v}$  pour l'état fondamental de cette molécule. [8, 9] Une solution élégante à ce problème est d'utiliser une méthode multi-référence (MRCI ou MRCC) permettant un mélange correct des états électroniques en compétition, structures valence-bond quasi-dégénérés, à la condition d'utiliser un espace actif suffisamment large. Il s'avère que la méthode « *Coupled-Cluster* » (mono-référence) qui tient compte partiellement de la corrélation non-dynamique a été appliquée avec succès dans quelques systèmes moléculaire

( $O_4^+$  et  $NO_3$  par exemple) à la condition d'utiliser les orbitales de Brueckner<sup>1</sup> au lieu de celles d'Hartree-Fock. Ceci est essentiellement dû au fait que les orbitales de Brueckner résistent à la rupture de symétrie spatiale. [10, 7, 11, 12]

Les fonctionnelles d'échange-corrélation occupent une place particulière parmi les méthodes mono-références. En effet, les fonctionnelles d'échange-corrélation courantes couvrent non seulement la corrélation dynamique, mais aussi une bonne partie de la corrélation non-dynamique [13, 14, 15]. Dans une étude systématique publiée en 1996 sur la stabilité de la fonction d'onde de Kohn-Sham appliquée à des systèmes à couche fermée ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$  et  $C_2H_3$ ), Bauernschmitt et Ahlrichs [16] montrent que l'effet de « *Broken Symmetry* » sur l'énergie suit l'ordre suivant :

$$RHF > B3LYP > BP > S - VWN$$

Perdew *et al.* ont démontré que la solution UDFT-BS décrit la densité électronique avec une précision remarquable de sorte que la fonction d'onde Kohn-Sham monodéterminantale dans le formalisme BS devrait être considérée comme la solution exacte de l'équation de Kohn-Sham [17]. D'autre part, comme l'a montré Axel Becke dans son article de revue, [14] la fonctionnelle d'échange introduit en fait à certain degré la corrélation non-dynamique. Il note que pour la molécule  $H_2$ , le trou d'échange-corrélation pour un point de référence proche de noyau est localisé autour de celui-ci. Cette propriété (localisation) correspond d'une manière incontrôlée à la corrélation gauche-droite. L'échange Hartree-Fock qui décrit en revanche le trou d'échange délocalisé ne peut par conséquent décrire la corrélation non-dynamique. Les fonctionnelles hybrides, en incluant une part d'échange  $HF$  dans la contribution d'échange, nous permettent de contrôler la localisation-délocalisation du trou d'échange à travers la contribution d'échange  $HF$  dans la définition des fonctionnelles hybrides. Sherrill et Head-Gordon dans une étude systématique sur la performance de la DFT vis-à-vis du problème de rupture de symétrie (*symmetry breaking*) appliqué aux systèmes à couche ouverte ( $NO_3$ ,  $O_4^+$  et  $O_2^+$ ) [15] mettent en évidence les points suivants :

- Pour ces molécules, la fonction d'onde  $UHF$  brise la symétrie spatiale alors que les fonctionnelles traditionnelles de la DFT fournissent des densités électroniques symétriques, en

---

1. Les orbitales Brueckner sont définies de telle sorte que les coefficients des déterminants issus d'une simple excitations sont tous nuls.

accord avec la symétrie moléculaire et avec les prédictions expérimentales.

- La rupture de symétrie se produit seulement lorsque la fonctionnelle hybride contient une grande contribution d'échange  $HF$  ( $> 63\%$  pour la molécule  $O_2^+$ , figure 3.1).
- La fonctionnelle de corrélation (LYP) semble avoir un effet mineur sur ce point. La solution asymétrique n'apparaît que pour une contribution d'échange  $HF$  supérieur à  $72\%$ .

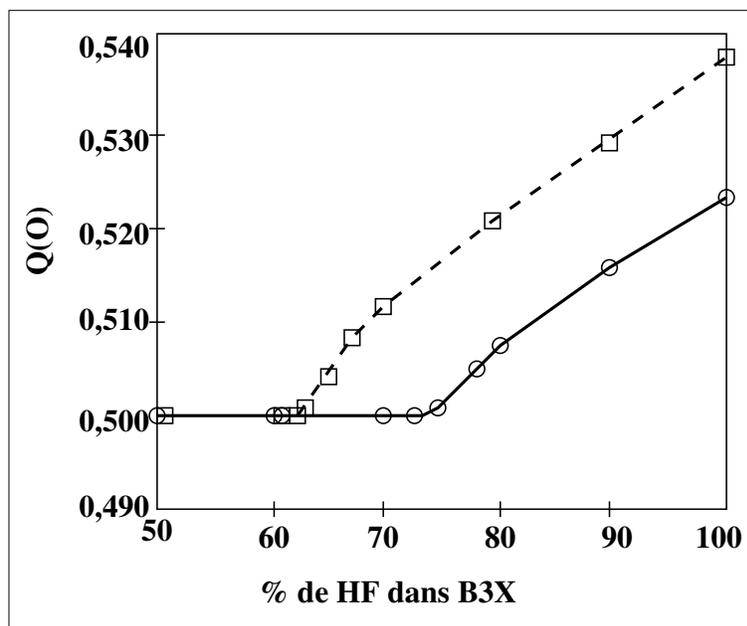


FIG. 3.1 – Charge portée par l'un des atomes d'oxygène dans le cation  $O_2^+$  obtenue par  $B3HF$  (en pointillé) et par  $B3LYP$  (en trait plein) [15]

### 3.2 UDFT-BS et systèmes biradicaux antiferromagnétiques

La corrélation gauche-droite est pratiquement absente dans beaucoup de molécules organiques et inorganiques à l'équilibre. Pour celle-ci les fonctionnelles pures et hybrides de DFT donnent une description très satisfaisante. Il existe en revanche des systèmes biradicaux dont la structure électronique à l'équilibre est en fait un mélange d'états électroniques en compétition. Ces systèmes ne peuvent être étudiés correctement que par des approches multiréférences

post Hartree-Fock. Cependant, les fonctionnelles hybrides semblent offrir une solution viable et praticable pour une description acceptable des propriétés structurales et spectroscopiques de ces systèmes, alors que les fonctionnelles pure DFT sont mal adaptées. En effet, même dans le formalisme RDFT, la description du trou d'échange montre que l'erreur de « *self-interaction* » (SI) due à la fonctionnelle d'échange reproduit involontairement une part de la corrélation non-dynamique dans le formalisme de Kohn-Sham. Dans l'approche UDFT-BS, l'utilisation des fonctionnelles pures conduisent à un double comptage (« *double-counting* ») de la corrélation à longue distance, alors que les fonctionnelles hybrides en remplaçant une partie de la contribution d'échange par l'échange exact *HF* (donc dépourvue d'erreur de SI) nous permettent de diminuer et par conséquent contrôler quantitativement cette erreur de SI et décrire plus convenablement une structure électronique multi-référence par une fonction d'onde Kohn-Sham mono-référence. [18, 19]

### 3.2.1 Approche UDFT-BS : cas du dimère $Ni_2$

En principe, dans le formalisme « *unrestricted open-shell* » un déterminant de Kohn-Sham (ou de Slater) n'est pas une fonction propre de l'opérateur de spin total  $\widehat{S}^2$ . Cependant, pour un état antiferromagnétique composé de deux fragments identiques de haut spin en faible interaction, il est possible, comme l'a démontré Noodleman [2], de trouver une fonction d'onde approximative par projection de spin pour représenter la structure électronique de l'état antiferromagnétique en question. En d'autre terme, une solution UDFT-BS pourrait représenter la structure électronique de l'état antiferromagnétique qui est en principe un état de caractère multi-référence. Développons cette démarche dans le cas du dimère de Ni. Il est bien admis que les électrons  $3d$  sont substantiellement localisés sur chaque centre métallique et qu'il y a une faible interaction  $3d^9 - 3d^9$  dans  $Ni_2$ . La liaison Ni-Ni est essentiellement assurée par les électrons  $4s$ . Si ces derniers étaient appariés dans une liaison  $\sigma$ , alors deux états de spin peuvent être envisagés pour  $Ni_2$  : singulet ( $^1\Sigma_g^+$ ) et triplet ( $^3\Sigma_g^-$ ). Par conséquent l'état singulet « *open-shell* » ne peut pas être représenté par un seul déterminant, et la fonction d'onde obtenue par l'approche UDFT-BS en plaçant l'un des électrons non appariés dans une spin-orbitale  $d - \alpha$  localisée sur l'un des deux Ni et l'autre électron dans  $d - \beta$  localisée sur le deuxième Ni ne correspond plus à un singulet pur mais à un mélange 50-50% du singulet et du triplet :

$$\Psi_{UDFT}^{BS} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0,0\rangle + |1,0\rangle) \quad (3.2)$$

où la notation  $|S, S_z\rangle$  désigne l'état de spin.

La valeur attendue du spin total donnée par  $\langle \Psi_{UDFT}^{BS} | S^2 | \Psi_{UDFT}^{BS} \rangle$  devrait être égale à  $S_{max} = 1$ . Alors la valeur moyenne du spin total  $\langle S^2 \rangle = 1.015$ , obtenue par le calcul BS pour l'état singulet ( $S_z = 0$ ), est très proche de la valeur exacte de l'état mixte (c'est-à-dire 1). Pour l'état triplet ( $S_z = 1$ ),  $\langle S^2 \rangle = 2.020$  est proche de la valeur attendue c'est-à-dire 2. Dans les deux cas, l'écart relatif entre la valeur calculée et la valeur exacte est inférieur à 2%. L'analyse de population (selon Mulliken) confirme le schéma à faible interaction  $3d^9 - 3d^9$  dans  $Ni_2$ . La densité de spin sur chaque Ni est de 1.0 pour l'état triplet, et de 1.1 sur un Ni et -1.1 sur l'autre Ni pour l'état singulet UDFT-BS. L'énergie de l'état singulet pur se calcule de manière suivante, selon le modèle de Noodleman :

$$\begin{aligned} E^{BS}(1) - E^{BS}(0) &= -2J \\ E(0) &= E^{BS}(0) + J \\ E(0) &= 2 \times E^{BS}(0) - E^{BS}(1) \end{aligned}$$

#### Application numérique (UB3LYP/QZVPP):

$$E^{BS}(1) = -3016.792893, E^{BS}(0) = -3016.792945 \quad E_h$$

Il vient alors:

$$E(0) = -3016.792997 \quad E_h$$

Comme le montrent ces données énergétiques, les deux états singulet et triplet sont quasi-dégénérés. Ceci est d'ailleurs en accord avec les résultats expérimentaux et MRCI selon lesquels l'état fondamental de  $Ni_2$  est un état spin-orbite couplé avec  $\Omega = 0_g^+$  c'est à dire un mélange entre  $^1\Sigma_g^+$  et  $^3\Sigma_g^-$ .

L'énergie de liaison, la longueur de liaison et la fréquence calculées ( $D_e = 1.823 \text{ eV}$ ,  $r(Ni - Ni) = 2.298 \text{ \AA}$  et  $\omega_e = 257.7 \text{ cm}^{-1}$ ) sont en très bon accord avec les données expérimentales auxquelles on a soustrait les effets relativistes et de spin-orbite [20] ( $D_e = 1.85 \text{ eV}$ ,  $r(Ni - Ni) = 2.204 \text{ \AA}$  et  $\omega_e = 246.2 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces corrections sont obtenues à partir d'un calcul *CASSCF*, auquel on ajoute les effets relativistes de façon perturbative [21].

Pour chaque grandeur, la correction relativiste correspond à la différence entre la valeur calculée avec et celle sans l'effet. La correction de spin-orbite est calculée de la même façon. Sa contribution n'est présente que dans  $D_e$ .

### 3.2.2 Approche UDFT-BS : généralisation

Pour une interaction antiferromagnétique faible entre deux centres métalliques (métal de transition) portant des électrons  $d^n$ , les états purs de spin sont des fonctions propres de l'hamiltonien d'Heisenberg :

$$\widehat{H} = -2J\widehat{S}_A\widehat{S}_B$$

où  $\widehat{S}_A, \widehat{S}_B$  et  $J$  représentent les opérateurs de spin aux sites métalliques  $A$  et  $B$ , et la constante de couplage d'Heisenberg, respectivement. Les valeurs propres de cet Hamiltonien,  $E(S)$ , sont :

$$E(S) = -JS(S + 1)$$

avec  $S = S_{max}, S_{max} - 1, \dots, S_{min}$  et  $S =$  spin total des deux centres  $A$  et  $B$ .

Les valeurs de  $S_{max}$  et  $S_{min}$  (la plus haute et la plus basse valeur de spin total) sont données par le nombre d'électrons de spins non appariés sur les deux centres  $A$  et  $B$  ( $N_A \geq N_B$ ) par les relations suivantes :

$$S_{max} = (N_A + N_B)/2 \text{ et } S_{min} = (N_A - N_B)/2$$

Dans le cas particulier des systèmes antiferromagnétiques où  $N_A = N_B = N$ , on a :

$$S_{max} = N \text{ et } S_{min} = 0$$

Ce qui implique l'existence des multiplets :  $S = 0$  ( $2S + 1 = 1$  : singulet),  $S = 1$  ( $2S + 1 = 3$  : triplet),  $S = 2$  ( $2S + 1 = 5$  : quintet),  $S = 3$  ( $2S + 1 = 7$  : septet),  $S = 4$  ( $2S + 1 = 9$  : nonet),  $S = 5$  ( $2S + 1 = 11$  : undecet), et ainsi de suite.

Autrement dit, la fonction d'onde approchée obtenue avec la méthode BS pour l'état singulet ( $|\Psi_{BS}\rangle$ ) est contaminée par d'autres états de multiplicité supérieure. Toutefois, les états de haut spin sont pratiquement toujours bien représentés par DFT (approche monodéterminantale).

Ovchinnikov et Labanowski [22] ont établi une méthode pour éliminer la contamination de spin.

Soit  $|\Psi_{U_{nr.,S}}\rangle$  la fonction d'onde « *unrestricted* » de l'état singulet. Elle peut être donnée par la relation suivante :

$$\Psi_{U_{nr.,S}} = a_S(S)\Psi_S + a_S(S+1)\Psi_{S+1} + \dots + a_S(S_{max})\Psi_{S_{max}} \quad (3.3)$$

où les fonctions d'onde  $\Psi_S, \Psi_{S+1}, \dots, \Psi_{S_{max}}$  correspondent aux multiplets purs de spin total  $S, S+1, \dots, S_{max}$  respectivement. Il convient de traiter la contamination de spin de manière suivante :

$$\mathcal{A}_S(S') = a_S^2(S') \quad (3.4)$$

Le terme  $\mathcal{A}_S(S')$  donne une mesure de la contamination de la fonction d'onde « *unrestricted* ».  $\Psi_{U_{nr.,S}}$  avec la fonction d'onde  $\Psi_{S'}$ , qui décrit l'état de spin non contaminé  $S'$ .

Nous avons programmé cette méthode en langage fortran. Cette procédure nous apporte trois informations importantes pour étudier les systèmes biradicalaires ayant pour état électronique fondamental l'état singulet à couche ouverte.

- Ayant décomposé la fonction d'onde « *unrestricted* » en fonction des états de pur spin, on en déduit le taux de contamination pour chaque état.
- Le coefficient le plus grand nous indique le chemin d'obtention de l'état singulet « *unrestricted* ».
- Grâce à cette décomposition, nous pouvons déterminer les états de haut spin qui contaminent l'état singulet à couche ouverte calculé dans le formalisme « *unrestricted* ». Cette technique nous permet très clairement de désigner l'état de haut spin avec lequel l'état fondamental est couplé. En effet, l'état de  $S_{max}$  correspond au dernier terme dans le développement linéaire qui a une contribution supérieure à 1% ( $\mathcal{A}_S(S') = a_S^2(S') \geq 1\%$ ).

La constante du couplage antiferromagnétique ( $J$ ) pour le système étudié pourrait être calculée de manière suivante :

|   |
|---|
| $\text{Si } N_A = N_B : \mathbf{J} = [\mathbf{E}(\text{sing} - \mathbf{BS}) - \mathbf{E}(\mathbf{S}_{\max})] / \mathbf{S}_{\max}^2$   |
| <p><b>Énergie de l'état de bas-spin (<math>S_{min} = 0</math>) :</b></p> $\mathbf{E}(0) = \mathbf{E}(\text{sing} - \mathbf{BS}) + \mathbf{J} \times \mathbf{S}_{\max}$ $\mathbf{E}(0) = [(\mathbf{S}_{\max} + 1)\mathbf{E}(\text{sing} - \mathbf{BS}) - \mathbf{E}(\mathbf{S}_{\max})] / \mathbf{S}_{\max}$ |

1. Couple singulet-triplet :  $N_A = N_B = 1$

$$\mathbf{J} = \mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) - \mathbf{E}(\text{trip})$$

$$\mathbf{E}(0) = \mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) + \mathbf{J} = 2\mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) - \mathbf{E}(\text{trip})$$

2. Couple singulet-quintet :  $N_A = N_B = 2$

$$\mathbf{J} = [\mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) - \mathbf{E}(\text{quint})] / 4$$

$$\mathbf{E}(0) = \mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) + \mathbf{J} = [3\mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) - \mathbf{E}(\text{quint})] / 2$$

3. Couple singulet-septet :  $N_A = N_B = 3$

$$\mathbf{J} = [\mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) - \mathbf{E}(\text{sept})] / 9$$

$$\mathbf{E}(0) = \mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) + \mathbf{J} = [4\mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) - \mathbf{E}(\text{sept})] / 3$$

4. Couple singulet-nonet :  $N_A = N_B = 4$

$$\mathbf{J} = [\mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) - \mathbf{E}(\text{non})] / 16$$

$$\mathbf{E}(0) = \mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) + \mathbf{J} = [5\mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) - \mathbf{E}(\text{non})] / 4$$

5. Couple singulet-undecet :  $N_A = N_B = 5$

$$\mathbf{J} = [\mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) - \mathbf{E}(\text{undec})] / 25$$

$$\mathbf{E}(0) = \mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) + \mathbf{J} = [6\mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) - \mathbf{E}(\text{undec})] / 5$$

### 3.2.3 Remarques concernant la méthode UDFT-BS :

Lors de l'utilisation de l'approche UDFT-BS pour étudier un état antiferromagnétique d'une molécule de type  $M_2L_2$  (où M = Métal de transition et L = Ligand), il faut s'assurer que l'effet de la rupture de symétrie n'aboutisse pas à :

- l'abaissement artificiel de la symétrie spatiale du système moléculaire,
- une distribution inacceptable de la densité électronique,

Si la fonction d'onde UDFT-BS est de symétrie  $C_s$ , alors que la symétrie attendue de la structure géométrique est  $D_{2h}$  (ou  $C_{2v}$ ), il faut procéder à une ré-optimisation en imposant une symétrie  $C_{2v}$  et en utilisant la densité électronique du calcul précédent comme densité de départ (« *trial density* »). Une solution acceptable serait alors obtenue si l'énergie électronique correspondante à la symétrie  $C_{2v}$  était inférieure ou égale à celle de symétrie  $C_s$ . L'analyse vibrationnelle, ensuite, devrait nous permettre de confirmer que la structure géométrique obtenue

correspond bien à un minimum et non à un point selle. Au cours de notre étude systématique sur des molécules de type  $M_2O_2$ , où  $M = Sc, Ti, \dots, Cu$ , nous avons observé que la détermination de la fonction d'onde de l'état singulet antiferromagnétique donnant l'énergie électronique la plus basse n'est pas une démarche d'optimisation traditionnelle. Pour obtenir la meilleure fonction d'onde décrivant l'état singulet antiferromagnétique, il faut respecter les points suivants :

- Premièrement, il faut optimiser les états de haut-spin. En particulier, il faut bien chercher l'état triplet correspondant à la plus basse énergie parmi les états triplets.
- Optimiser alors l'état singulet antiferromagnétique en partant de la densité électronique de l'état triplet, suivie ensuite d'un test de stabilité. Cette procédure est la seule qui assure l'obtention d'une fonction d'onde (approchée) décrivant l'état singulet antiferromagnétique de plus basse énergie.
- Notons que l'utilisation de la densité électronique d'un état de haut-spin autre que celui de l'état triplet peut aboutir à un état singulet antiferromagnétique excité, dont l'énergie correspondante n'est pas forcément la plus basse.

Nous allons voir d'une manière plus détaillée ces règles-là dans la section suivante.

### 3.3 Tests de validation

#### 3.3.1 Cas de $Fe_2S_2$

Cette molécule a fait l'objet de deux publications théoriques récentes [23, 24] : la première consacrée à l'étude des états électroniques excités de  $Fe_2S_2^{-/0/+ / 2+}$  avec la méthode multi-référence (MRCI) et la seconde dédiée à l'aspect structural et thermochimique de  $Fe_2S_2^{-/0/+}$  avec la technique UDFT-BS. Les résultats de ces travaux peuvent être résumés de manière suivante :

##### 1. Résultats obtenus au niveau MRCI-CAS(12) : [23]

Il a été montré que la molécule neutre ( $Fe_2S_2$ ) a l'état  $^1A_g$  pour l'état fondamental et que les premiers états excités, très proches les uns des autres, sont dans l'ordre  $^3B_{1u} < ^5A_g < ^7B_{1u} < ^9A_g$ . L'écart énergétique entre l'état fondamental ( $^1A_g$ ) et le dernier état excité dans ce paquet ( $^9A_g$ ) est de 0,17 eV. Il a été suggéré que la molécule peut être considérée comme

$(Fe^{II})_2(O^{-II})_2$ , c'est-à-dire des centres métalliques de degré d'oxydation  $+II$ . La structure optimisée de  $Fe_2S_2$  dans son état nonet ( ${}^9A_g$ ) est la suivante:  $r(Fe - Fe) = 2,619 \text{ \AA}$  et  $r(Fe - S) = 2,297 \text{ \AA}$ . La constante de couplage de spin calculée entre les états  ${}^1A_g$  et  ${}^9A_g$  est de  $J = -70 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2. Résultats obtenus au niveau UDFT-BS : [24]

Hübner et Sauer, montrent que la méthode UDFT-BS, avec la fonctionnelle B3LYP, reproduit correctement la séquence des états électroniques. Ils soulignent que la DFT favorise les états électroniques avec une plus grande occupation des orbitales  $3d$ . Quant aux états de bas-spin des systèmes binucléaires, l'approche « *broken symmetry* » est tout à fait capable de fournir une description qualitativement correcte du couplage de spin. En effet, la constante de couplage de spin est largement surestimée avec la fonctionnelle B3LYP ( $J = -193 \text{ cm}^{-1}$ ).

Nous avons calculé la constante  $J$  en utilisant la fonctionnelle BHandHLYP qui mélange 50% d'échange *HF* avec 50% d'échange DFT. La constante du couplage de spin est alors égale à  $-82,6 \text{ cm}^{-1}$ , en bien meilleur accord avec le résultat de MRCI ( $J = -70 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour l'état  ${}^9A_g$ , les distances calculées avec la fonctionnelle BHandHLYP sont également très proches de celles au niveau MRCI comme le montre le tableau 3.1.

|              | MRCI  | BH&HLYP | B3LYP |
|--------------|-------|---------|-------|
| $r(Fe - Fe)$ | 2,619 | 2,613   | 2,552 |
| $r(Fe - S)$  | 2,297 | 2,286   | 2,228 |

TAB. 3.1 – Distances internucléaires de  $Fe_2S_2$  (en  $\text{\AA}$ ) calculées aux niveaux MRCI et UDFT-BS

L'état singulet-BS ( ${}^1A_g$ ) est maintenant, dans le formalisme monoréférence, une combinaison linéaire d'états électroniques purs de spin total  $S = 0, 1, 2, \dots$ . Selon notre calcul, nous avons :

$${}^1A_g = 0,45 {}^1A_g + 0,63 {}^3B_{1u} + 0,53 {}^5A_g + 0,31 {}^7B_{1u} + 0,12 {}^9A_g \quad (3.5)$$

Cela veut dire que l'état singulet est couplé avec l'état nonet (l'état de plus haut spin dans la combinaison linéaire précédente) impliquant  $\mathbf{J} = [\mathbf{E}(\text{sing} - \text{BS}) - \mathbf{E}(\text{non})] / 16$ .

La figure 3.2 illustre l'effet de la contribution d'échange Hartree-Fock sur l'écart énergétique. Notons que, pour un mélange au delà de 35% d'échange *HF*, on arrive à des résultats très proches

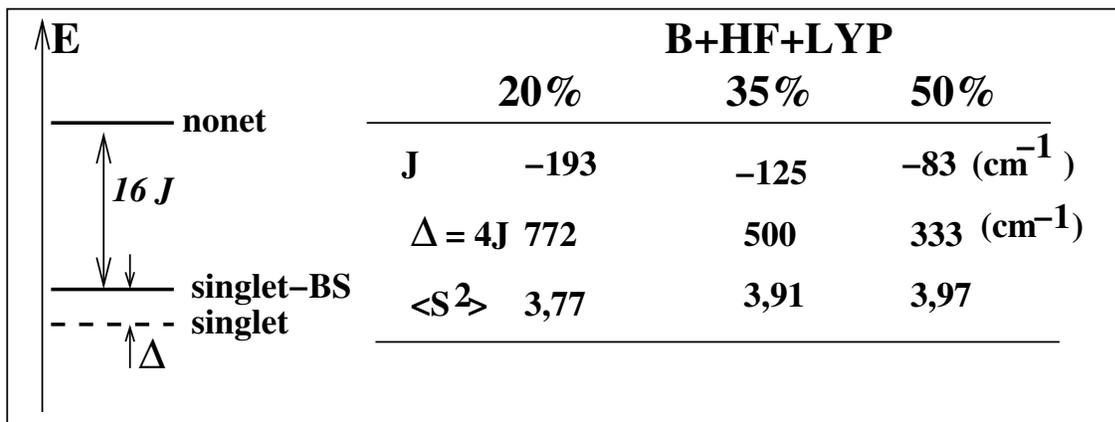


FIG. 3.2 – Effet de l'échange HF sur des propriétés énergétiques.

de ceux au niveau MRCI. La valeur de  $\langle S^2 \rangle$  devient très voisine de 4 ( $\langle S^2 \rangle = S_{max}$ ) avec la fonctionnelle 50-50%. Ceci montre clairement l'adéquation des fonctionnelles hybrides pour décrire quantitativement des propriétés spectroscopiques des systèmes bimétalliques.

La structure géométrique de cet état singlet est très similaire à celle du nonet :  $r(Fe-Fe) = 2,601$  vs.  $2,613$  Å et  $r(Fe-S) = 2,268$  vs.  $2,286$  Å.

### 3.3.2 Antiferromagnétique d'échange et de superéchange

Selon le schéma traditionnel, l'interaction entre deux centres métalliques (à couches électroniques ouvertes) est la résultante d'un recouvrement d'orbitales centrées sur l'un et l'autre des centres paramagnétiques. Un tel mécanisme conduit à un couplage antiferromagnétique (spin  $\alpha$  sur l'un et spin  $\beta$  sur l'autre). Cette interaction, naturellement, donne naissance à une liaison covalente (deux électrons appariés) entre deux atomes si le recouvrement est suffisamment fort (état singlet diamagnétique). Si au contraire le recouvrement est nul (ou très faible), la force tendant à placer les spins antiparallèlement est compensée par la force tendant à placer les spins parallèlement pour minimiser la répulsion électronique (règle de Hund). Dans ce cas, le niveau fondamental correspond à la plus forte multiplicité de spin et le couplage est ferromagnétique (pour une excellente revue sur cette thématique, voir la référence [25] et les cours de C. Daul [26]). Pour illustrer ceci, nous allons analyser l'interaction métal-métal dans les dimères de  $Cu_2$ ,  $Ni_2$

et  $S_{c_2}$ .

Le dimère de  $Cu_2$  a incontestablement l'état  $^1\Sigma_g^+$  comme état fondamental. [27, 28] La liaison Cu-Cu est considérée comme étant une simple liaison de caractère complètement  $4s\sigma_g$ , et formée à partir de l'état fondamental de chaque atome ( $^2S$ ).

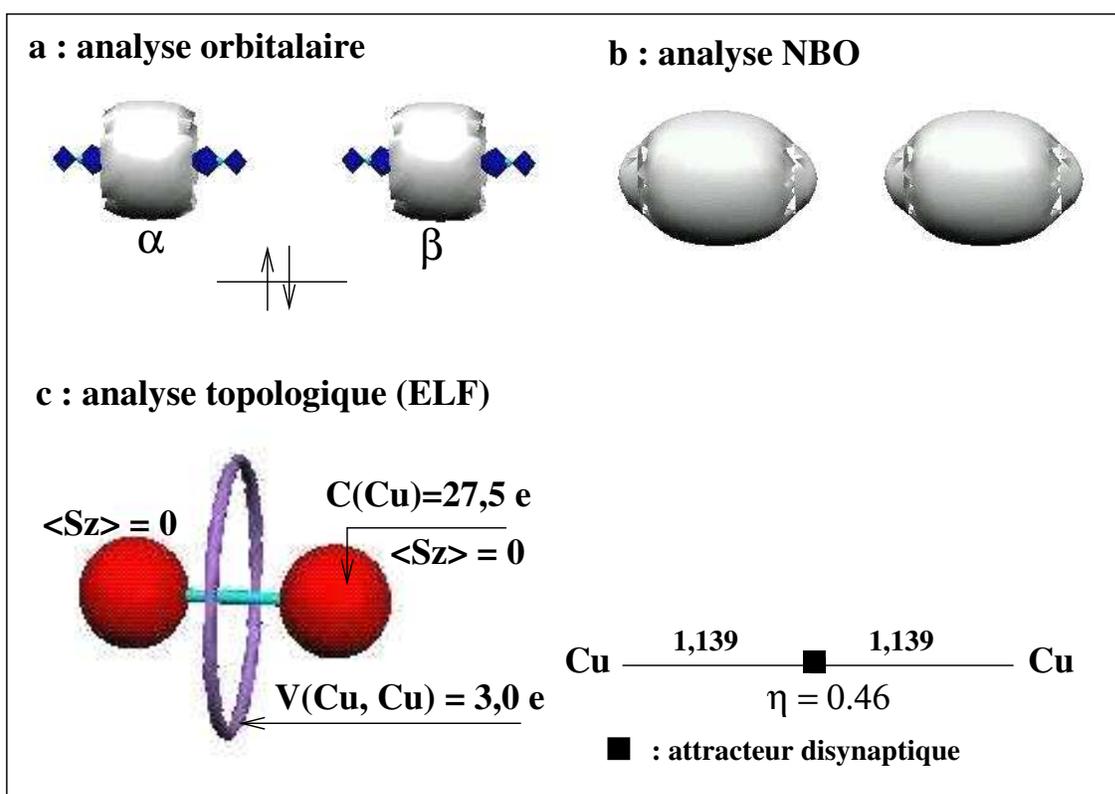


FIG. 3.3 – Analyses orbitaire et topologique de liaison Cu-Cu dans le dimère  $Cu_2$  ( $^1A_g$ )

Comme le montre la Figure 3.3 (a et b) l'analyse orbitaire (canonique et localisée, NBO) confirme cette description. Selon l'analyse topologique (Figure 3.3-c), la liaison Cu-Cu est caractérisée par un attracteur localisé au centre de la liaison Cu-Cu dont le bassin disynaptique correspondant renferme 3  $e$ . La densité de spin nulle montre bien que la molécule  $Cu_2$  est bien un système diamagnétique. Ceci est en accord avec la décomposition de la fonction d'onde suivant l'algorithme de Łabanowski (voir la sous-section § 3.2.2).

La figure 3.4 représente le cas de  $Ni_2(^1A_g)$ .

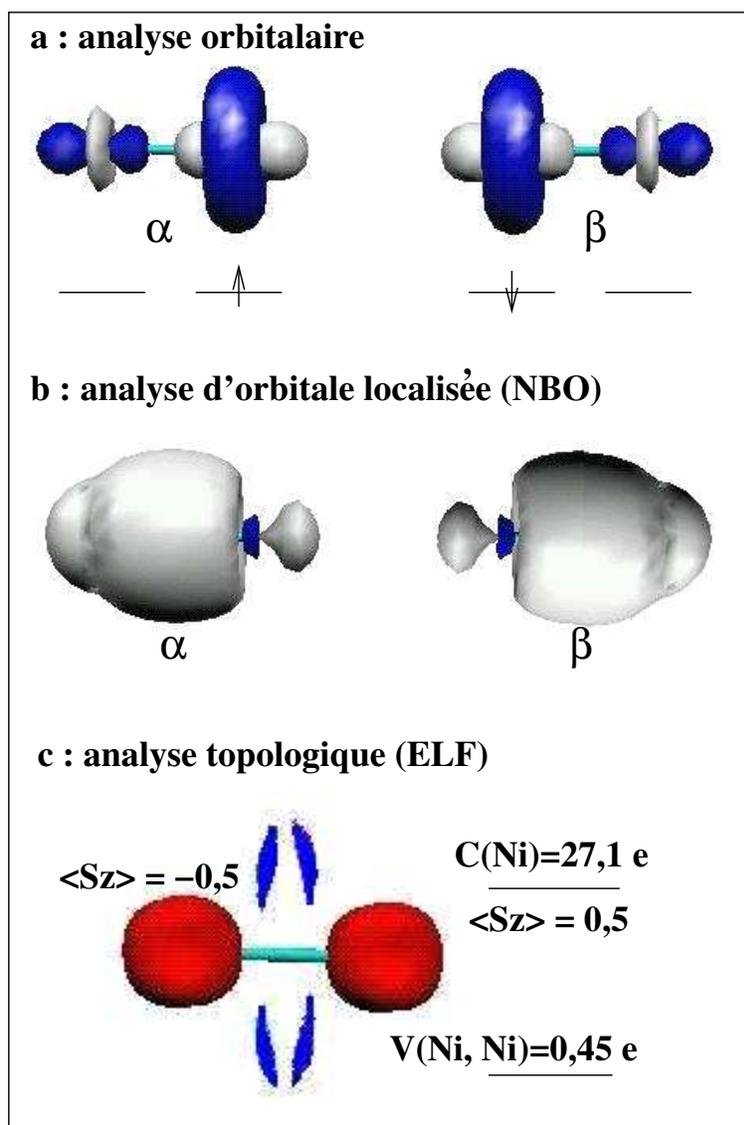


FIG. 3.4 – Analyses orbitalaire et topologique de la liaison Ni–Ni dans le dimère  $\text{Ni}_2$  ( $^1A_g$ )

Aussi bien l'analyse des orbitales canoniques que l'analyse des orbitales localisées (NBO) indiquent que les deux orbitales HOMO  $\alpha$  et  $\beta$  sont des orbitales  $d_{z^2}$ , centrées sur chaque atome de nickel, et qui sont à l'origine du couplage antiferromagnétique. Ce schéma correspond exactement au cas où les orbitales magnétiques  $\alpha$  et  $\beta$  ne pourraient être obtenues que par un mélange 50-

50% des deux orbitales naturelles liante et antiliante. L'analyse topologique apporte d'autres informations complémentaires au traitement orbitalaire. Le bassin disynaptique de valence de forme circulaire contient globalement 1,8  $e$  et se scinde en quatre bassins pour une valeur de ELF de  $\eta \approx 0.3$  (bien inférieur à la valeur du gaz homogène d'électron  $\eta = 0.5$ ). La densité de spin portée par ce bassin de valence est nulle. Chaque cœur porte une population électronique de 27,1  $e$  avec  $\langle S_z \rangle = +0,5$  pour l'un et  $\langle S_z \rangle = -0,5$  pour l'autre indiquant la présence un électron  $\alpha$  sur l'un et un  $\beta$  sur l'autre atomes. Notons bien qu'il n'existe pas de bassin monosynaptique de part et d'autre des atomes de nickel.

Finalement,  $Sc_2$ , premier dimère ferromagnétique du bloc  $d$ , a l'état  ${}^5\Sigma_u^-$  pour état fondamental. Comme le montre la Figure 3.5, cet état électronique de haut spin correspond à la configuration [cœur] $(4s\sigma_g)^2(3d\pi)^2(3d\sigma)^1(4s\sigma^*)^1$ .

Selon l'analyse topologique ELF, nous distinguons cinq bassins dans cette molécule : deux bassins de cœurs avec 18,9  $e$  pour chacun d'eux, un bassin disynaptique de valence contenant 0,9  $e$ , et deux bassins monosynaptiques correspondants aux paires libres avec avec 2,4  $e$  pour chacun d'eux. Notons que, contrairement au dimère de Ni, la densité de spin dans  $Sc_2$  ( $\langle S_z \rangle = 1,5$ ) est délocalisée sur les cinq bassins et que chaque cœur est le siège d'un électron  $\alpha$ .

En plus du couplage antiferromagnétique d'échange qui concerne deux centres en interaction directe, il existe de nombreux composés, dans lesquels l'interaction entre deux centres métalliques se fait au travers d'un anion diamagnétique situé en pont. Cette interaction antiferromagnétique est dite de « **superéchange** » [29]. Pour illustrer ce type d'interaction nous reprenons le cas de la molécule neutre  $Fe_2S_2$ . L'état fondamental de cette molécule est de symétrie  $({}^1)A_g$  qui est en couplage magnétique avec l'état  ${}^9A_g$ , comme le confirme l'analyse de décomposition de la fonction d'onde suivant l'algorithme de Łabanowski (voir la sous-section § 3.2.2). Par conséquent, l'état  $({}^1)A_g$  renferme quatre électrons  $\alpha$  sur un centre Fe et quatre  $\beta$  sur l'autre Fe.

Comme le montrent l'analyse orbitalaire et l'analyse topologique, il n'y a pas de liaison chimique au sens propre du terme entre deux atomes de fer. Ceci est visible dans l'image ELF de cette molécule (Figure 3.6) par l'absence d'un bassin disynaptique Fe-Fe. En revanche la cohésion de la molécule est assurée par des orbitales moléculaires délocalisées sur un atome de fer et un atome de soufre. Chacune de ces huit orbitales est le siège d'un électron ( $\alpha$  ou  $\beta$  suivant le centre métallique). L'analyse topologique montre clairement l'existence de deux bassins de

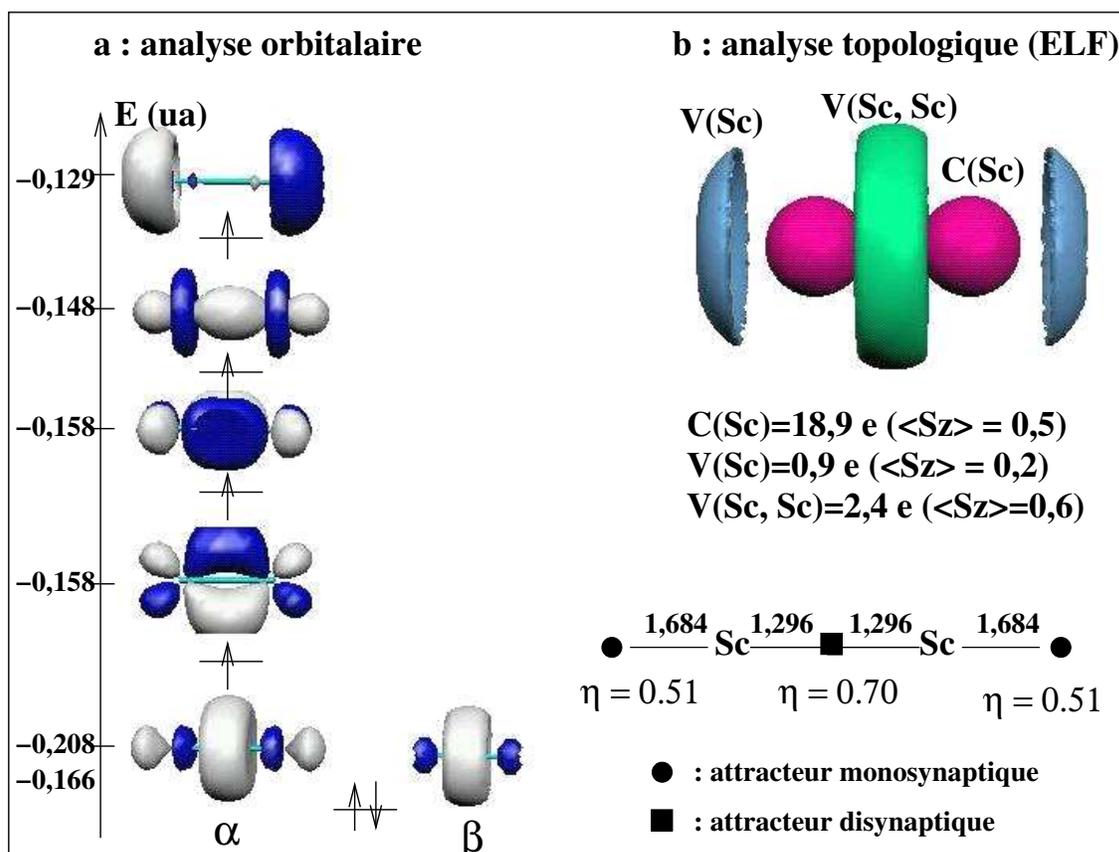


FIG. 3.5 – Analyses orbitalaire et topologique de liaison Sc-Sc dans le dimère  $\text{Sc}_2$  ( ${}^5\Sigma_u^-$ )

valence localisés essentiellement sur les deux atomes de soufre. La population de chaque bassin de valence étant égale à 8  $e$  nous permet de considérer la molécule comme un assemblage d'ions  $S^{2-}Fe^{2+}S^{2-}Fe^{2+}$ . En effet, 2  $e$  sur les 8  $e$  de chaque bassin de valence V(S) proviennent de deux atomes de fer en raison d'un électron par atome. En d'autres termes, les liaisons Fe-S sont formées principalement par un transfert de charge des atomes de fer vers les atomes de soufre et sont donc des liaisons très polaires.

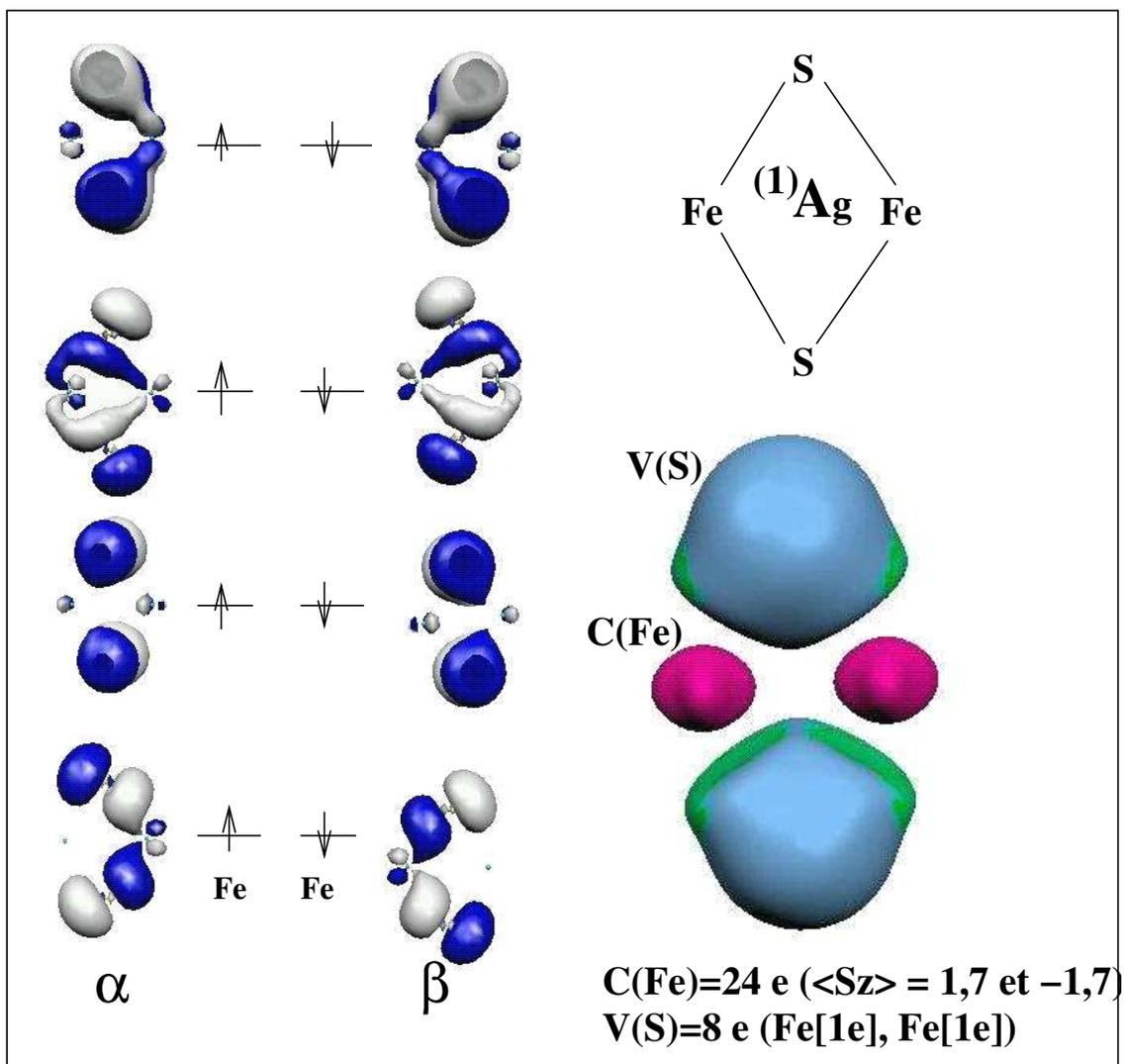


FIG. 3.6 – Analyses orbitaire et topologique de liaison Fe-Fe dans le dimère  $Fe_2S_2$  ( ${}^{(1)}A_g$ )

### 3.4 Le cas du dioxyde de dinickel: $Ni_2O_2$

#### 3.4.1 Étude expérimentale de $Ni_2O_2$ : spectre IR en matrice de gaz rare

En plus des absorptions que nous avons attribué aux composés  $NiO_2$  (cf. § 2.2.2), d'autres peuvent être observées lorsque l'on fait croître la concentration du métal. Dans l'infrarouge

lointain, un premier ensemble de pics apparaît vers 660, 483 et 283  $cm^{-1}$ . Ces pics ont les mêmes comportements lorsqu'ils sont soumis aux recuits, aux expériences photochimiques ou lorsque l'on étudie les effets de concentrations. On peut voir également une bande large vers 985  $cm^{-1}$  qui pousse nettement lorsque les concentrations en Ni et en  $O_2$  augmentent ; elle correspond à des agrégats  $Ni_xO_y$  plus gros. Deux absorptions observés précédemment dans l'argon à des fréquences voisines des premières que nous avons évoquées — vers 650 et 481  $cm^{-1}$  — avait été attribuées à des modes vibration de  $Ni_2O_2$  ou  $(NiO)_2$  [30]. Dans notre étude, grâce à la meilleure résolution que nous pouvons atteindre et au caractère moins perturbant du néon solide, plus de détails sont accessibles ; puisque l'on observe des séries de pics très fins dans ces régions. Dans celle autour de 660  $cm^{-1}$ , par exemple, les motifs composés de plusieurs pics très proches (espacés de 0,08  $cm^{-1}$ , rassemblés par trois sur la figure 3.7) ont des intensité relatives qui varient en fonctions de température de dépôt et de recuit. Ce comportement est typique de sites d'occupation multiples ; un phénomène couramment observé en matrice [31, 32]. D'autres structures ont des intensités relatives qui restent inchangées durant toute l'expérience, et qui correspondent aux motifs isotopiques des composés comprenant deux atomes de nickel (tableau 3.2).

| $^xNi, ^yNi$       | abondances (%) |
|--------------------|----------------|
| $^{58}Ni, ^{58}Ni$ | 46             |
| $^{58}Ni, ^{60}Ni$ | 36             |
| $^{58}Ni, ^{61}Ni$ | 2              |
| $^{58}Ni, ^{62}Ni$ | 4              |
| $^{60}Ni, ^{60}Ni$ | 7              |
| $^{58}Ni, ^{64}Ni$ | 2              |
| $^{60}Ni, ^{62}Ni$ | 2              |

TAB. 3.2 – Abondances isotopiques des principales espèces faisant intervenir deux atomes de nickel équivalents.

Pour l'absorption vers 285  $cm^{-1}$ , qui n'avait pas été observée auparavant, les multiplets dus aux isotopes naturels du nickel et ceux causés par les effets de sites se chevauchent et donnent lieux à des écarts similaires. Une analyse attentive avec une résolution de 0,02  $cm^{-1}$  nous a permis

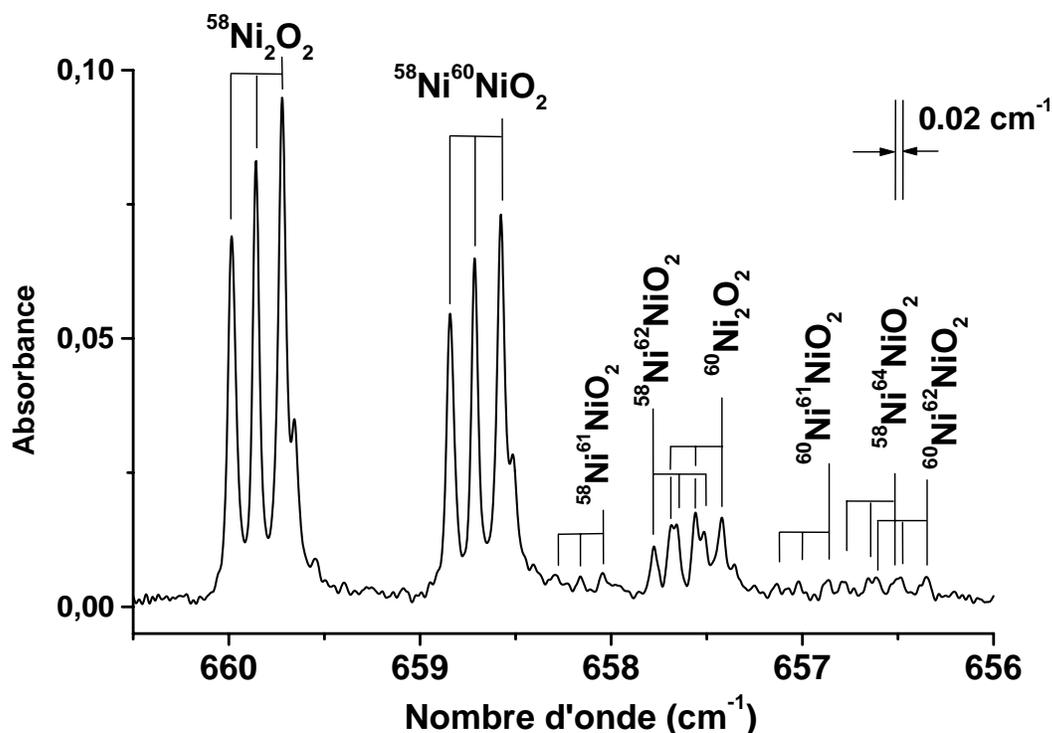


FIG. 3.7 – Spectre d'absorption infrarouge (résolution  $0,02\text{ cm}^{-1}$ ) dans la région  $670\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ . Nickel évaporé thermiquement co-déposé avec  $^{16}\text{O}_2$  dans le néon ( $\text{Ni} : \text{O}_2 : \text{Ne} = 0,25 : 0,5 : 1000$ , dépôt à  $3\text{K}$ ).

de séparer les motifs isotopiques des effets de site. Nous avons également mené des expériences avec les précurseurs  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{18}\text{O}_2$ , ainsi que le mélange isotopique complet des deux pour obtenir  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  (figures 3.7 à 3.10); toutes les fréquences observées sont reportées dans le tableau 3.3, uniquement pour les sites d'occupation principaux. Le motif dû aux substitutions par l'isotope  $^{18}\text{O}$  sur le mode de basse fréquence en dessous de  $285\text{ cm}^{-1}$  est complètement symétrique, avec  $\text{Ni}_2^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  à mi-chemin entre les deux espèces isotopiquement symétriques (cf. fig. 3.8). C'est la signature d'un composé possédant deux atomes d'oxygène équivalents. Le motif correspondant aux deux autres fréquences fondamentales est un peu plus compliqué. Le mode de vibration

correspondant à l'espèce  $Ni_2^{16}O^{18}O$ , n'est pas exactement en position centrale. Il est déplacé vers les basses fréquences pour le mode vers  $660\text{ cm}^{-1}$  et vers les hautes fréquences pour le mode vers  $483\text{ cm}^{-1}$  (cf. fig. 3.9 et 3.10). En parallèle, en plus de ces motifs isotopiques, on constate l'apparition de deux signaux supplémentaires vers  $446$  et  $685\text{ cm}^{-1}$ . Ils correspondent à deux modes qui étaient inactifs en infrarouge et qui ont été rendu actifs du fait de l'abaissement de la symétrie.

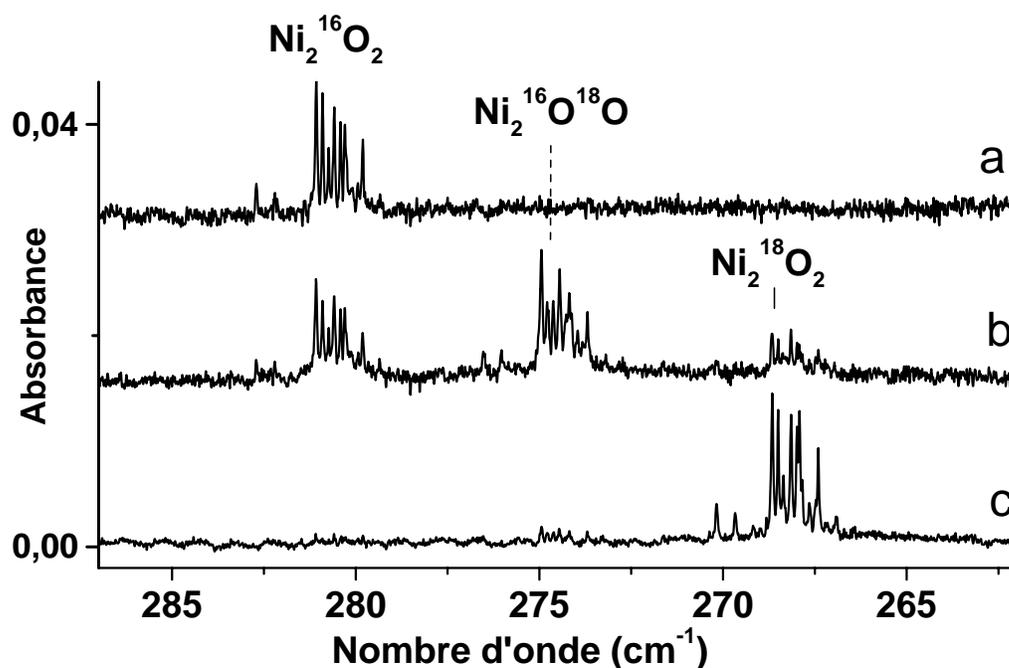


FIG. 3.8 – Comparaison de spectres d'absorption infrarouge (résolution  $0,02\text{ cm}^{-1}$ ) dans la région  $290\text{--}260\text{ cm}^{-1}$ .  $Ni_2O_2$  dans le néon avec différents précurseurs isotopiques  $Ni: O_2: Ne=0,25: 0,8: 1000$ , avec (a)  $^{16}O$ , (b)  $^{16}O_2/^{16}O^{18}O/^{18}O_2$ , (c)  $^{18}O_2$ .

Les deux modes précédemment observés dans l'argon [30] vers  $650$  et  $481\text{ cm}^{-1}$  avaient permis de déduire, pour le composé  $Ni_2O_2$ , une structure cyclique de symétrie  $D_{2h}$ . Nos expériences

| Attribution   | $(\nu_1) a_g$                 | $(\nu_3) b_{3g}$ | $(\nu_4) b_{2u}$             | $(\nu_5) b_{1u}$ | $(\nu_6) b_{3u}$ |
|---|-------------------------------|------------------|------------------------------|------------------|------------------|
| $^{58}\text{Ni}_2^{16}\text{O}_2$                           | —                             | —                | 659,72<br>(1,9) <sup>b</sup> | 483,06<br>(3,4)  | 281,07<br>(1)    |
| $^{58}\text{Ni};^{60}\text{Ni}^{16}\text{O}_2$              | —                             | —                | 658,58                       | 482,23           | 280,59           |
| $^{60}\text{Ni}_2^{16}\text{O}_2$                           | —                             | —                | 657,42                       | 481,38           | 280,08           |
| $^{58}\text{Ni}_2^{16}\text{O}^{18}\text{O}^a$              | 685,16<br>(0,16) <sup>b</sup> | 445,67<br>(0,23) | 638,74<br>(1,33)             | 476,03<br>(2,6)  | 274,45<br>(1)    |
| $^{58}\text{Ni};^{60}\text{Ni}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^a$ | 684,50                        | 444,57           | 637,64                       | 475,16           | 274,45           |
| $^{60}\text{Ni}_2^{16}\text{O}^{18}\text{O}^a$              | 683,88                        | 443,50           | 636,53                       | 474,27           | 273,96           |
| $^{58}\text{Ni}_2^{18}\text{O}_2$                           | —                             | —                | 630,84                       | 461,93           | 268,66           |

TAB. 3.3 – Absorptions observées dans l’infrarouge moyen (en  $\text{cm}^{-1}$ , les intensités relatives sont entre parenthèses) pour certaines espèces isotopiques de  $\text{Ni}_2\text{O}_2$  isolées en matrice de néon (sites d’occupation principaux uniquement).

<sup>a</sup> Les absorptions supplémentaires sont observées dans le mélange  $^{16}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{18}\text{O}_2$ . Dans la symétrie  $\text{C}_{2v}$  les représentations des cinq mode décrits ici correspondent à respectivement avec  $a_1, a_1, b_1, b_1$  et  $b_2$ .

<sup>b</sup> Intensités relatives par rapport à celle de  $\nu_6$

fournissent de nouvelles données vibrationnelles et permettent ainsi de préciser la structure. Trois bandes infrarouges caractérisent les deux isotopomères symétriques de cette molécule ( $\text{Ni}_2^{16}\text{O}_2$  et  $\text{Ni}_2^{18}\text{O}_2$ ). Elles sont complétées par deux modes observables uniquement pour l’isotopomère de moindre symétrie  $\text{Ni}_2^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ . Un troisième mode de vibration fondamental est attendu dans la région des basses fréquences, correspondant à la déformation hors-plan. C’est le mode que l’on observe dans le néon vers  $280 \text{ cm}^{-1}$ .

Avec une structure rhombique de symétrie  $\text{D}_{2h}$  et les axes  $Oz$  et  $Ox$  respectivement selon les directions Ni–Ni et O–O, les six vibrations fondamentales de  $\text{Ni}_2^{16}\text{O}_2$  couvrent les représentations  $2a_g + b_{3g} + b_{1u} + b_{2u} + b_{3u}$ ; seules les trois dernières sont actives en infrarouge. La symétrie du composé  $\text{Ni}_2^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  est abaissée à  $\text{C}_{2v}$ , et les représentations correspondantes sont  $3a_1 + 2b_1 + b_2$  qui sont toutes actives en infrarouge. La déformation hors-plan est la seule de sa classe de symétrie; c’est la  $b_{3u}$  pour l’espèce symétrique qui corrèle avec  $b_2$  dans le composé  $\text{C}_{2v}$ . Ceci explique le motif isotopique du mode de basse fréquence (fig. 3.8); puisqu’il n’y a pas de couplage

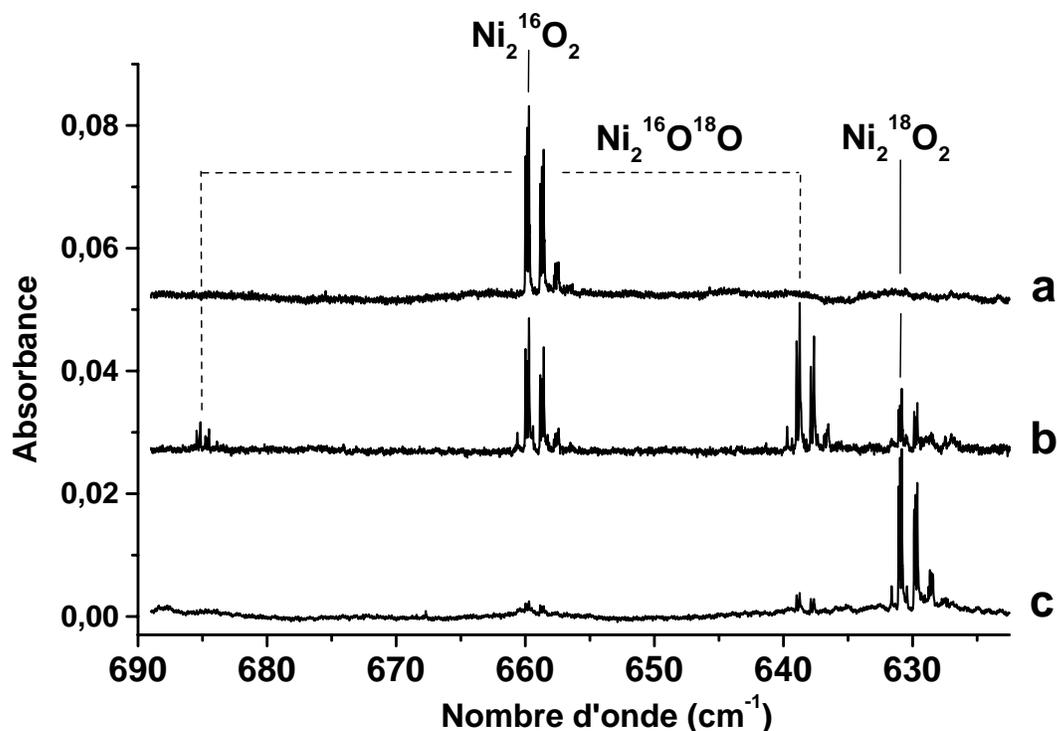


FIG. 3.9 – Comparaison de spectres d'absorption infrarouge (résolution  $0,02\text{ cm}^{-1}$ ) dans la région  $690\text{--}620\text{ cm}^{-1}$ .  $Ni_2O_2$  dans le néon avec différents précurseurs isotopiques  $Ni: O_2: Ne=0,25: 0,8: 1000$ , avec (a)  $^{16}O$ , (b)  $^{16}O_2/^{16}O^{18}O/^{18}O_2$ , (c)  $^{18}O_2$ .

harmonique possible avec aucun autre mode, le déplacement isotopique est dû uniquement au changement de masse réduite. Pour les autres modes, correspondant aux élongations Ni–O dans le plan, l'asymétrie du motif isotopique pour le mélange  $^{16}O_2 + ^{16}O^{18}O + ^{18}O_2$  et l'activation des modes *gerade* vers  $685$  et  $446\text{ cm}^{-1}$  sont les conséquences de l'abaissement de symétrie ; les modes  $a_g$  et  $b_{2u}$  deviennent  $a_1$ ,  $b_{3u}$  et  $b_{1u}$  corrélient avec  $b_1$ . Sur ces considération de symétrie et par analogie avec une étude menée sur la molécule  $Co_2O_2$  [31] dont la structure est similaire on peut attribuer les pics à  $660$  et  $483\text{ cm}^{-1}$  respectivement aux vibrations fondamentales  $b_{2u}$  et  $b_{1u}$ .

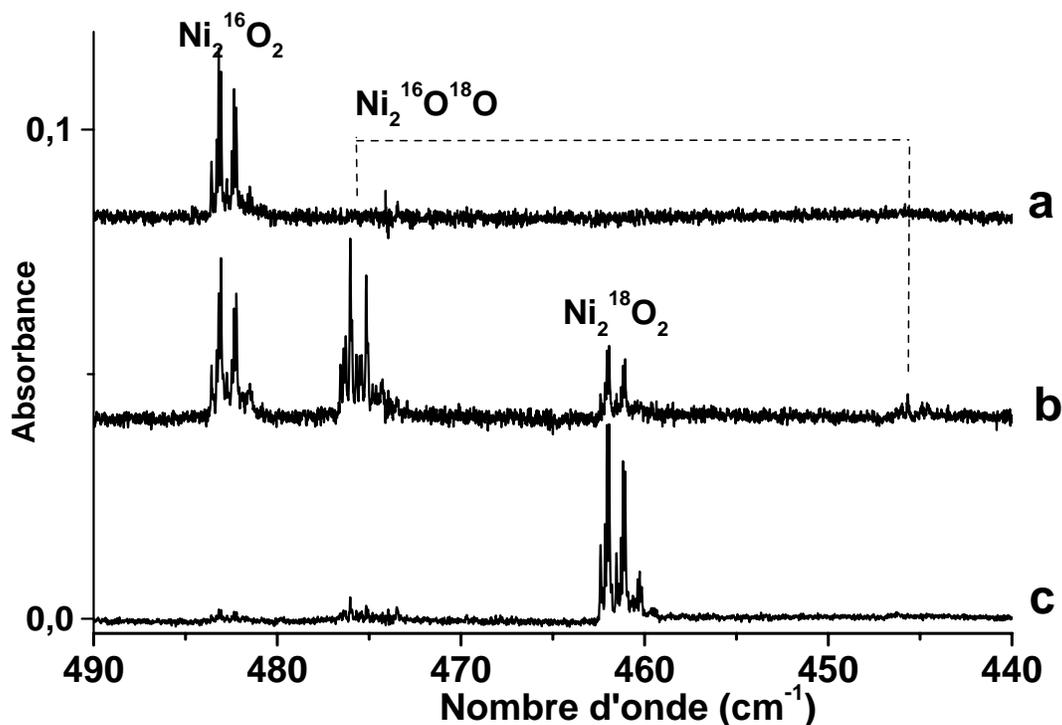


FIG. 3.10 – Comparaison de spectres d'absorption infrarouge (résolution  $0,02\text{ cm}^{-1}$ ) dans la région  $490\text{--}440\text{ cm}^{-1}$ .  $\text{Ni}_2\text{O}_2$  dans le néon avec différents précurseurs isotopiques  $\text{Ni}:\text{O}_2:\text{Ne}=0,25:0,8:1000$ , avec (a)  $^{16}\text{O}$ , (b)  $^{16}\text{O}_2/^{16}\text{O}^{18}\text{O}/^{18}\text{O}_2$ , (c)  $^{18}\text{O}_2$ .

On peut à l'aide du formalisme de Wilson [33], établir des relations entre les rapports des fréquences de vibration et leur déplacement isotopique, les masses des atomes, et les paramètres géométriques de la molécule. Les effets isotopiques sur les modes  $b_{1u}$ ,  $b_{2u}$  et  $b_{3u}$  sont liés simplement à la variation de la masse des atomes de nickel et d'oxygène. Si l'on considère  $\alpha$  l'angle  $\widehat{\text{ONiO}}$ , les masses réduites peuvent être exprimées sur la base des coordonnées de symétrie. Par exemple, pour le mode d'élongation Ni–O de symétrie  $b_{1u}$  ( $\nu_5$ ) de  $\text{Ni}_2^{16}\text{O}_2$ , l'inverse de la masse réduite s'écrit :

$$G_S(b_{1u}) = \nu_{Ni}(1 + \cos \alpha) + \nu_O(1 + \cos \alpha) \quad (3.6)$$

Si  $\nu_n$  et  $\nu'_n$  font référence à la fréquence d'un même mode de vibration pour deux espèce isotopiques différentes, on s'attend, pour les modes  $b_{1u}$ ,  $b_{2u}$  ou  $b_{3u}$  des espèces isotopiquement symétriques  $^{58}\text{Ni}_2^{16}\text{O}_2$  et  $^{58}\text{Ni}_2^{18}\text{O}_2$ , à un rapport  $\frac{\nu_n}{\nu'_n}$  indépendant de l'angle  $\alpha$  :

$$\frac{\nu_n}{\nu'_n} = \left( \frac{\nu_{Ni} + \nu_O}{\nu_{Ni} + \nu_{O'}} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

Le rapport de fréquences isotopiques est de 1,04671 pour les espèces contenant  $^{58}\text{Ni}_2$ , dans l'approximation harmonique. Les valeurs expérimentales correspondantes sont 1,04574 pour le pic à  $483 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_5$ ) et 1,04578 pour celui à  $660 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ). La petite différence par rapport aux prévisions sont dus à l'anharmonicité, qui, en outre, n'est pas la même d'une vibration à l'autre. Sur la base des observations expérimentales des modes *gerade*, une estimation de la forme de la molécule peut être proposée. En effet, pour ces modes, la dépendance angulaire dans les expressions des éléments correspondants de la matrice  $\mathcal{G}$  ne se factorisent pas. Pour le mode  $b_{3g}$  par exemple,  $G_S(b_{3g}) = \nu_{Ni}(1 - \cos \alpha) + \nu_O(1 + \cos \alpha)$  et la connaissance de l'effet isotopique nous permet d'estimer les angles de liaison. Cependant, il est difficile d'avoir accès aux modes *gerade* dans les espèces isotopiquement symétriques puisque ces modes sont inactifs en infrarouge. Les modes  $a_g$  et  $b_{3g}$  deviennent actifs uniquement pour les isotopomères de  $\text{Ni}_2^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ . Pour ces espèces, le calcul des effets isotopiques sur les deux modes de vibrations du bloc de symétrie  $b_1$  vers  $476$  et  $445 \text{ cm}^{-1}$  peut être déterminé par extrapolation en faisant varier par pas la valeur de l'angle de liaison et en comparant avec les valeurs observées. Les pic sont très fins et des mesures précises sont possibles avec une précision de  $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$  pour chaque site d'occupation. Pour chaque valeur de l'angle, les constantes de forces du potentiel sont ajustées pour reproduire les valeurs des fréquences pour l'espèce isotopique principale et les effets isotopiques attendus sont comparés à ceux mesurés pour le site d'occupation principal pour  $\nu_3$ . Les fréquences de  $\nu_3$  et  $\nu_5$  sont très proches l'une de l'autre et le déplacement isotopique entre  $^{58}\text{Ni}_2^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  et  $^{60}\text{Ni}_2^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  peut être utilisé pour estimer la structure. Dans la figure 3.11, la différence entre les déplacements isotopiques est représentée en fonction de la valeur de l'angle  $\widehat{\text{NiONi}}$ . Pour un angle de  $90^\circ$ , les déplacements isotopiques sur  $\nu_3$  et  $\nu_5$  sont identiques mais différent d'autant plus que la molécule

s'éloigne de la forme carrée. A partir des observations expérimentales, on obtient une différence de  $0,41 \text{ cm}^{-1}$  ce qui correspond d'après la figure 3.11 à un angle de liaison  $\widehat{\text{NiONi}}$  de  $79,3^\circ$ . L'incertitude expérimentale est de  $\pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$ , mais celle due à l'anharmonicité ne peut être estimée rigoureusement. Cependant, au vu de ses effets sur les rapports isotopiques de fréquence sur les modes  $\nu_4$  et  $\nu_5$ , on peut considérer qu'elle est petite dans ce cas. Si on la traduit en terme de différence entre les déplacements isotopiques de  $^{58}\text{Ni}_2^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  et de  $^{60}\text{Ni}_2^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , elle est inférieure à  $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ . Si l'on considère prudemment une incertitude de  $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ , on peut proposer un angle de liaison  $\widehat{\text{NiONi}}$  de  $79 \pm 2^\circ$ .

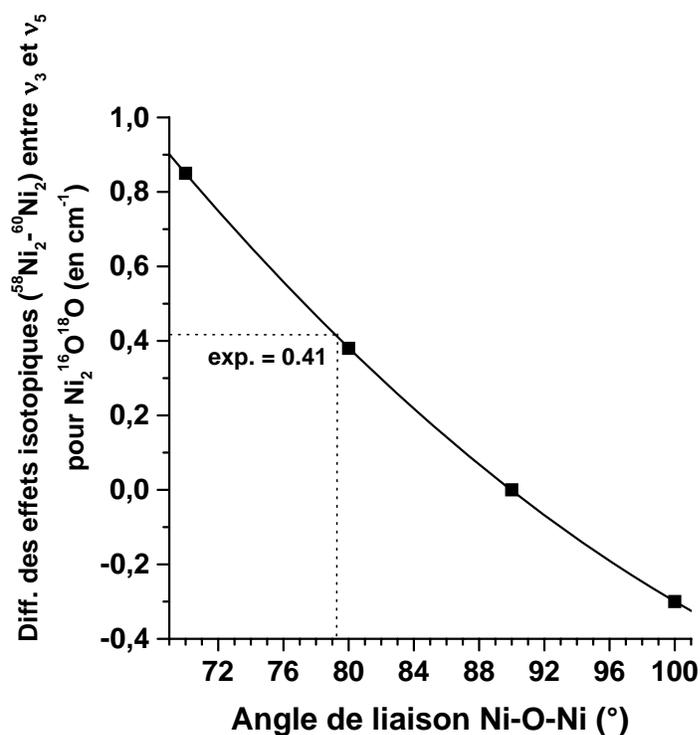


FIG. 3.11 – Représentation de la différence  $\Delta_{35}$  entre le décalage isotopique ( $^{58}\text{Ni}_2/^{60}\text{Ni}_2$ ) sur le mode  $\nu_3$  et celui sur le mode  $\nu_5$  en fonction de l'angle de liaison  $\widehat{\text{NiONi}}$  pour  $\text{Ni}_2^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ . Valeur expérimentale en pointillés ( $0,41 \text{ cm}^{-1}$ ).

La comparaison de la constante de force de la liaison Ni–O que nous avons calculée ( $2,4 \pm 0,1 \text{ N.cm}^{-1}$ ) avec celle du composé diatomique en utilisant une loi empirique de type Badger nous permet d’estimer sa longueur entre 175 et 185  $\text{pm}$ . Avec un angle  $\widehat{\text{NiONi}}$  aux alentours de  $79^\circ$ , la distance Ni–Ni se trouve entre 222 et 235  $\text{pm}$ . Cette valeur n’est pas très différente de celle de  $\text{Ni}_2$  libre (215,5  $\text{pm}$ ) ; on peut encore penser à ce stade qu’une interaction métal-métal est encore en partie présente.

### 3.4.2 Étude théorique de $\text{Ni}_2\text{O}_2$

#### 3.4.2.1 Structure électronique

Plusieurs structures géométriques peuvent être envisagées pour le dioxyde de dinickel :

- des complexes plans (linéaires ou triangulaires) ou non plans dans lesquels les deux partenaires  $\text{O}_2$  et  $\text{Ni}_2$  sont présents mais un peu perturbés par rapport aux fragments isolés,
- des espèces moléculaires planes (linéaires ou parallélépipédiques) ou non planes dans lesquelles au moins l’un des deux partenaires,  $\text{O}_2$  et  $\text{Ni}_2$ , est dissocié.

Les complexes étant beaucoup moins stables que les espèces moléculaires, nous limitons notre étude seulement à ces molécules. Différentes structures géométriques ( $C_s$ ,  $C_{2v}$  et  $D_{2h}$ ) ont été optimisées pour trois états de spin (quintet, triplet et singulet). Cette étude préliminaire a mis en évidence que les états électroniques les plus bas correspondants aux trois multiplicités sont en effet de symétrie  $D_{2h}$ , quelque soit la fonctionnelle d’échange-corrélation utilisée.

Avant de passer à l’analyse de résultats obtenus avec la DFT, nous allons présenter brièvement nos calculs effectués au niveau CCSD. L’état bas-spin (singulet) calculé avec le formalisme « *restricted* » est bien moins stable que l’état haut-spin (quintet). Mais il faut noter que la méthode CC étant une approche corrélée mono-référence ne peut pas décrire correctement une structure électronique singulet biradicalaire. Ceci peut être vérifié à l’aide de la valeur de  $\mathcal{T}_1$  (cf. § 1.50), que l’on peut obtenir avec *Gaussian* en indiquant le mot-clé `T1Diag`. En effet, ce critère est un indicateur du caractère multi-référence de la structure électronique à étudier. L’approche CC est fiable si et seulement si la valeur de  $\mathcal{T}_1$  est inférieure à 0,02 [34, 35]. Pour le singulet de  $\text{Ni}_2\text{O}_2$ , la valeur de  $\mathcal{T}_1$  est largement supérieure à la valeur de seuil (0,047) indiquant que les méthodes post-*HF* mono-références, telle que CC, ne sont pas adaptées à cette étude.

| Fonctionnelle       | $r(NiO)$<br>(pm)  | $\widehat{NiONi}$<br>(deg) | $E$<br>(hartree) | Multiplet   | $\langle S^2 \rangle$ | $\Delta E$<br>(kcal.mol <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|---|----------------------------|------------------|-------------|-----------------------|---|
| <b><u>VSXC</u></b>  | 183,2   | 84,1                       | -3168,435093     | quintet     | 6.0669                | +5,7                                    |
|                     | 178,0   | 74,5                       | -3168,446602     | triplet     | 2.0092                | -1,4                                    |
|                     | 180,1   | 78,2                       | -3168,444222     | singulet-BS | 1.2097                | 0,0                                     |
|                     | $\Psi_{Sing-BS} = 0,71\Psi_{Sing} + 0,65\Psi_{trip} + 0,24\Psi_{quint}$ |                            |                  |             |                       |   |
| <b><u>TPSS</u></b>  | 181,9   | 84,7                       | -3167,252251     | quintet     | 6,0174                | +9,3                                    |
|                     | 177,2   | 74,7                       | -3167,270215     | triplet     | 2,0053                | -2,0                                    |
|                     | 179,1   | 79,1                       | -3167,267097     | singulet-BS | 1,2246                | 0,0                                     |
|                     | $\Psi_{Sing-BS} = 0,71\Psi_{Sing} + 0,65\Psi_{trip} + 0,24\Psi_{quint}$ |                            |                  |             |                       |   |
| <b><u>BPW91</u></b> | 182,5   | 85,1                       | -3167,486790     | quintet     | 6,0188                | +11,0                                   |
|                     | 177,7   | 75,0                       | -3167,509682     | triplet     | 2,0046                | -3,4                                    |
|                     | 177,6   | 76,3                       | -3167,504319     | singulet-BS | 0,8911                | 0,0                                     |
|                     | $\Psi_{Sing-BS} = 0,76\Psi_{Sing} + 0,65\Psi_{trip} + 0,09\Psi_{quint}$ |                            |                  |             |                       |   |
| <b><u>BB95</u></b>  | 182,6   | 84,7                       | -3167,760772     | quintet     | 6,0200                | +14,5                                   |
|                     | 177,8   | 74,6                       | -3167,788292     | triplet     | 2,0040                | -2,8                                    |
|                     | 177,4   | 76,3                       | -3167,783806     | singulet-BS | 0,8062                | 0,0                                     |
|                     | $\Psi_{Sing-BS} = 0,77\Psi_{Sing} + 0,63\Psi_{trip} + 0,00\Psi_{quint}$ |                            |                  |             |                       |   |
| <b><u>OLYP</u></b>  | 182,6   | 85,1                       | -3167,913074     | quintet     | 6,0409                | +6,1                                    |
|                     | 177,8   | 83,1                       | -3167,920364     | triplet     | 2,0474                | +1,5                                    |
|                     | 177,5   | 76,1                       | -3167,922719     | singulet-BS | 0,8473                | 0,0                                     |
|                     | $\Psi_{Sing-BS} = 0,76\Psi_{Sing} + 0,65\Psi_{trip} + 0,00\Psi_{quint}$ |                            |                  |             |                       |   |
| <b><u>BLYP</u></b>  | 183,9   | 85,3                       | -3167,329683     | quintet     | 6.0234                | +8,9                                    |
|                     | 179,3   | 82,9                       | -3167,340700     | triplet     | 2,0629                | +1,9                                    |
|                     | 180,2   | 79,5                       | -3167,343803     | singulet-BS | 0,9980                | 0,0                                     |
|                     | $\Psi_{Sing-BS} = 0,76\Psi_{Sing} + 0,62\Psi_{trip} + 0,20\Psi_{quint}$ |                            |                  |             |                       |   |

TAB. 3.4 – Propriétés structurales et énergétiques des états les plus stables dans chaque multiplicité avec quelques fonctionnelles GGA et la base atomique TZVP pour Ni et O.

Comme le montre le tableau 3.4, les fonctionnelles pures GGA (BPW91, BB95, VSXC et TPSS) prédisent l'ordre suivant pour les trois états électroniques: «*Triplet* < *Singlet* < *Quintet*». Notons tout de même que seules les fonctionnelles GGA «*OLYP*» et «*BLYP*» donnent le singulet plus stable que les états triplet et quintet: «*Singlet* < *Triplet* < *Quintet*». Ceci est essentiellement dû à l'effet de la contribution de corrélation (LYP). En revanche, l'état singulet devient l'état fondamental avec les fonctionnelles hybrides (Tableau 3.5).

Soulignons le fait que seules les données pour les états électroniques les plus stables dans chaque multicités sont reportés dans les tableaux 3.4-3.5. Pour l'état triplet, par exemple, on peut trouver une fonction d'onde presque pure ( $\langle S^2 \rangle \approx 2.0$ ) mais non acceptable à cause de son instabilité vis-à-vis de la rotation des orbitales.

| Fonctionnelle    | $r(NiO)$<br>(pm) | $\widehat{NiONi}$<br>(deg) | $E$<br>(hartree) | Multiplet  | $\langle S^2 \rangle$ | $\Delta E$<br>( $kcal.mol^{-1}$ ) |
|------------------|------------------|----------------------------|------------------|------------|-----------------------|-----------------------------------|
| <b>B3LYP</b>     | 183,1            | 82,7                       | -3167,065678     | quintet    | 6,0313                | +6,9                              |
|                  | 177,4            | 84,2                       | -3167,061526     | triplet-BS | 2,1436                | +9,5                              |
|                  | 180,2            | 80,4                       | -3167,076734     | singlet-BS | 1,6869                | 0,0                               |
| <b>B1B95</b>     | 181,7            | 81,5                       | -3167,354032     | quintet    | 6,0318                | +7,5                              |
|                  | 178,2            | 82,7                       | -3167,352284     | triplet-BS | 2,5272                | +8,6                              |
|                  | 179,0            | 79,6                       | -3167,366037     | singlet-BS | 1,7410                | 0,0                               |
| <b>BHandHLYP</b> | 182,4            | 82,5                       | -3166.764649     | quintet    | 6.0284                | +3,9                              |
|                  | 180,3            | 82,8                       | -3166.750030     | triplet-BS | 2.8266                | +13,2                             |
|                  | 181.2            | 81.2                       | -3166.7710015    | singlet-BS | 1.9546                | 0,0                               |

TAB. 3.5 – Propriétés structurales et énergétiques des états les plus stables pour chaque multicités avec quelques fonctionnelles hybrides et la base atomique 6-311+G(2d) pour Ni et O.

Les géométries optimisées pour les trois multiplets avec trois fonctionnelles hybrides (B3LYP, B1B95 et BHandHLYP) sont très similaires. L'ordre de stabilité change suivant le pourcentage de *HF* dans la fonctionnelle d'échange. En effet, pour un faible pourcentage de *HF* dans la fonctionnelle hybride, B3LYP (20%) et B1B95 (28%), nous avons «*Singlet* < *Triplet* < *Quintet*», et au delà de cette valeur, BHandHLYP (50%), nous obtenons «*Singlet* < *Quintet* < *Triplet*».

Afin de préciser le rôle joué par l'échange exact, ainsi que l'effet de la fonctionnelle d'échange-corrélation, nous avons effectué une étude systématique sur la molécule  $Ni_2O_2$ . Les figures 3.12-3.13 illustrent l'évolution énergétique entre les trois états électroniques en fonction du taux de présence de l'échange exact dans la fonctionnelle hybride. Seuls les énergies des états électroniques stables sont reportés sur ces figures.

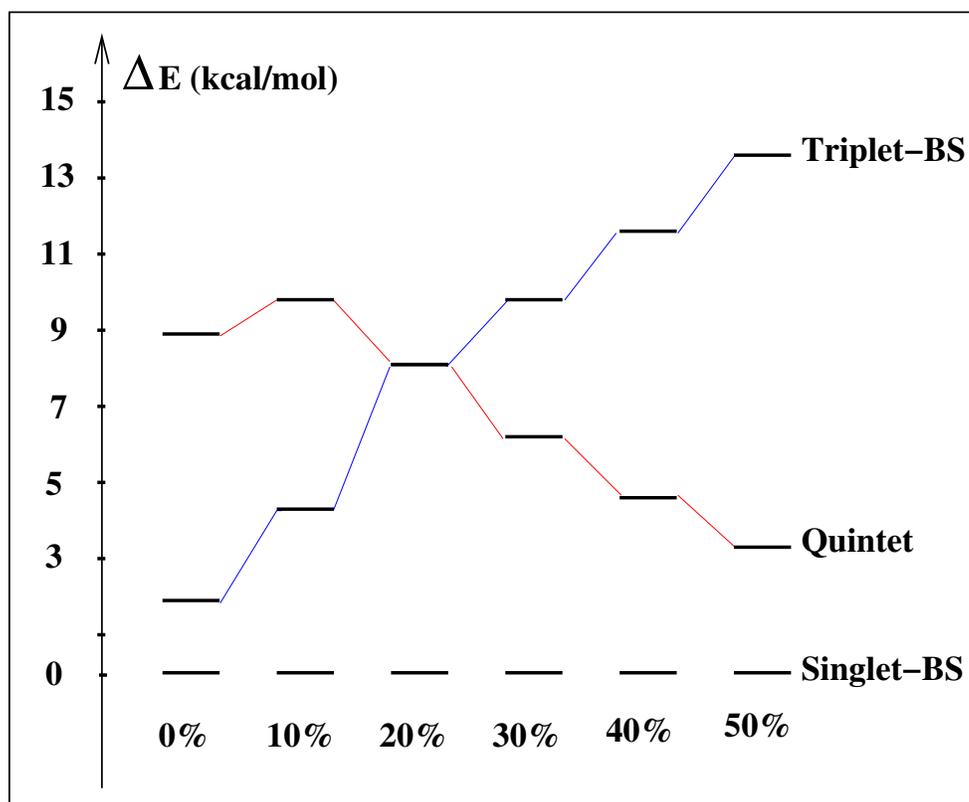


FIG. 3.12 – L'effet d'échange exact sur l'ordre énergétique avec fonctionnelle d'échange =  $a\%$  .  $X^{HF} + (1 - a\%) X^B$  et fonctionnelle de corrélation = LYP.

Deux types de fonctionnelles hybrides ont été utilisées : la fonctionnelle B3LYP comprenant la fonctionnelle d'échange de Becke et la fonctionnelle de corrélation LYP, ainsi que la fonctionnelle TPSS/TPSS utilisant la fonctionnelles méta-GGA (TPSS) et pour l'échange et pour la corrélation. Dans les deux cas, la fonctionnelle d'échange est un mélange d'échange  $HF$  et la fonctionnelle B (ou TPSS) avec un taux variable de l'échange exact suivant :  $X = a\%.X^{HF} + (1 - a\%)X^{DFT}$ .

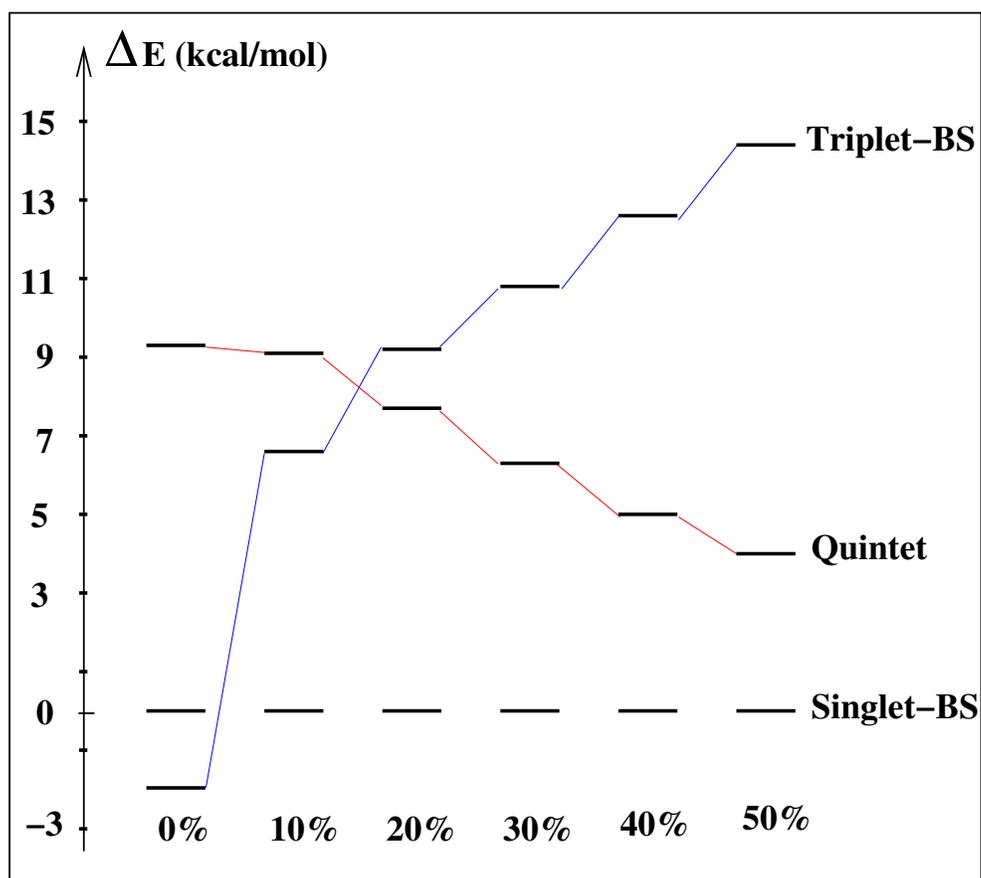


FIG. 3.13 – L'effet d'échange exact sur l'ordre énergétique avec fonctionnelle d'échange =  $a\%$  .  $X^{HF} + (1 - a\%) X^{TPSS}$  et fonctionnelle de corrélation = TPSS.

Cette étude montre que :

- l'écart énergétique singulet-triplet augmente alors que celui singulet-quintet diminue au fur et à mesure que la contribution de l'échange exact augmente.
- l'inversion entre les états triplet et quintet (par rapport à l'état singulet) apparaît pour des faibles valeurs de  $a \approx 0,20$ , ceci indépendamment des fonctionnelles d'échange et de corrélation.
- Pour une fonctionnelle hybride 50-50%, l'écart singulet-quintet est environ  $4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour les deux types de fonctionnelles.

En plus des similitudes observées et discutées dans le paragraphe précédent, nous allons parler d'autres aspects observés en fonction du pourcentage d'échange exact contenu dans la fonctionnelle. Le tableau 3.6 regroupe la valeur moyenne de  $\widehat{S^2}$  ( $\langle S^2 \rangle$ ) et la densité de spin par atome de nickel (selon l'analyse de Mulliken) pour l'état singulet-BS, ainsi que la contribution de chaque état de spin pur qui contamine cet état, à savoir le singulet ( $A_0(0)$ ), triplet ( $A_0(1)$ ) et quintet ( $A_0(2)$ ). La décomposition et donc la contamination de la solution singulet-BS montrent clairement que l'état contaminant de plus haut-spin est l'état quintet (contamination  $> 1\%$ ). Nous observons qu'au fur et à mesure que la contribution de  $HF$  augmente :

- la contribution contaminante du singulet pur diminue (0,58  $\rightarrow$  0,34),
- la contribution contaminante du triplet pur augmente (0,38  $\rightarrow$  0,50),
- la contribution contaminante du quintet pur augmente pour atteindre sa valeur limite 0,16,
- la densité atomique de spin (calculée selon l'analyse de Mulliken) augmente et tend vers sa valeur maximale sur chaque atome de nickel, c'est-à-dire 2 sur l'un (de spin  $\alpha$ ) et -2 sur l'autre (de spin  $\beta$ ).

Ces tendances se justifient de manière suivante :

En général, la constante de couplage magnétique est donnée par :

$$J_{ab} = \frac{E_{LS} - E_{HS}}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{LS}} \quad (3.8)$$

Le second terme dans le dénominateur représente la projection de spin de la solution LS (Low-Spin), qui contient souvent des composantes de HS (High-Spin) du fait de la contamination de spin. Or, la solution de haut spin (HS) est dépourvue de la contamination de spin. On a donc :  $\langle S^2 \rangle_{HS} \approx S_{max}(S_{max} + 1)$  et  $\langle S^2 \rangle_{LS} \approx S_{max}$  où  $S_{max}$  est la valeur maximale de spin pour l'état HS. Ces relations sont souvent satisfaites dans le cas où le recouvrement entre les orbitales magnétiques est suffisamment faible. Dans une telle région (faible recouvrement et forte corrélation), on a :  $J_{ab} = \frac{E_{LS} - E_{HS}}{S_{max}^2}$ . Par contre dans les régions de fort recouvrement (et faible corrélation)  $\langle S^2 \rangle_{LS} = 0$  et donc :  $J_{ab} = \frac{E_{LS} - E_{HS}}{S_{max}(S_{max} + 1)}$  [36]. Dans le cas de  $Ni_2O_2$  (faible recouvrement et forte corrélation), on a  $S_{max} = 2$ , comme le montre notre décomposition linéaire de la solution singulet-BS. Il est donc normal que  $\langle S^2 \rangle$  et  $\rho(Ni)^\alpha$  tendent vers  $S_{max} = 2$ , quand la contribution de  $HF$  augmente. Autrement dit, la valeur limite de la contribution de  $HF$  (50-50%) décrit mieux un cas de faible recouvrement (forte corrélation) que des fonctionnelles

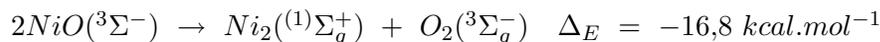
hybrides ayant une faible contribution de l'échange exact  $HF$ . Ces dernières favorisent les solutions singulet-BS avec un plus grand recouvrement (caractère antiferromagnétique moins prononcé) que les solutions singulet-BS clairement antiferromagnétiques (de forte corrélation).

|               | $\langle S^2 \rangle$ | $A_0(0)$ | $A_0(1)$ | $A_0(2)$ | $\rho(Ni)^\alpha (= -\rho(Ni)^\beta)$ |
|---------------|-----------------------|----------|----------|----------|---------------------------------------|
| B(0%)LYP      | 0.998                 | 0.579    | 0.382    | 0.039    | 0.95                                  |
| B(10%)LYP     | 1.4299                | 0.455    | 0.461    | 0.084    | 1.29                                  |
| B(20%)LYP     | 1.7091                | 0.389    | 0.490    | 0.121    | 1.45                                  |
| B(30%)LYP     | 1.8443                | 0.362    | 0.497    | 0.141    | 1.56                                  |
| B(40%)LYP     | 1.9186                | 0.349    | 0.499    | 0.152    | 1.65                                  |
| B(50%)LYP     | 1.9186                | 0.341    | 0.499    | 0.159    | 1.73                                  |
| TPSS(0%)TPSS  | 1.2247                | 0.510    | 0.429    | 0.061    | 1.13                                  |
| TPSS(10%)TPSS | 1.6012                | 0.413    | 0.481    | 0.106    | 1.39                                  |
| TPSS(20%)TPSS | 1.7720                | 0.376    | 0.494    | 0.130    | 1.52                                  |
| TPSS(30%)TPSS | 1.8652                | 0.358    | 0.497    | 0.144    | 1.61                                  |
| TPSS(40%)TPSS | 1.9210                | 0.348    | 0.499    | 0.153    | 1.68                                  |
| TPSS(50%)TPSS | 1.9557                | 0.342    | 0.499    | 0.158    | 1.74                                  |

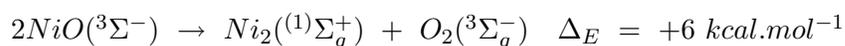
TAB. 3.6 – Effets de l'échange exact (pourcentage d'échange  $HF$  entre parenthèses) et de la fonctionnelle d'échange-corrélation sur les propriétés électroniques. La base atomique utilisée est la base d'Ahlrichs TZVP.

Les paramètres géométriques de la molécule  $Ni_2O_2$ , calculés au niveau BHandHLYP/6-311+G(2d) pour l'état singulet-BS, sont donnés sur la figure 3.14.

La dissociation du monoxyde de nickel est exothermique avec la fonctionnelle BHandHLYP/6-311+G(2d) :



alors qu'elle est endothermique avec B3LYP/6-311+G(2d) :



Notons qu'il a été exclu expérimentalement que la formation de  $NiO$  se fasse directement, sans apport d'énergie, à partir de  $Ni_2 + O_2$ , de ce fait sa dissociation doit être exothermique.

Ceci conforte le résultat obtenu avec la fonctionnelle BHandHLYP. Quant à  $Ni_2O_2$ , les énergies relatives calculées au niveau BHandHLYP/6-311+G(2d) sont :

$$J = [E(^1A_g) - E(^5A_g)] / 4 \text{ d'où : } J = -324.8 \text{ cm}^{-1}$$

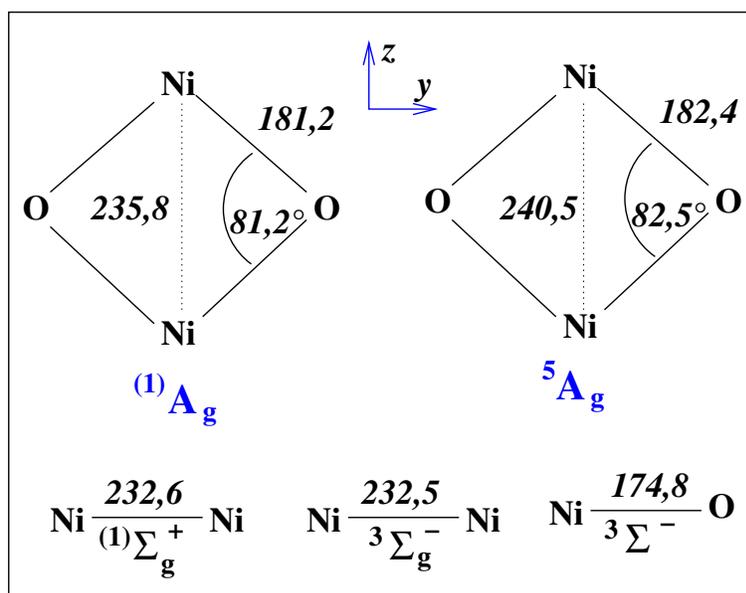
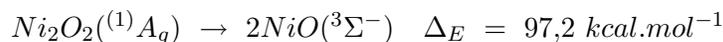


FIG. 3.14 – Géométries optimisées de  $Ni_2O_2$  dans les états  $^1A_g$  et  $^5A_g$  et des précurseurs potentiels  $Ni_2$  et  $NiO$  avec le modèle BHandHLYP/6-311+G(2d). (longueurs en pm).

### 3.4.2.2 Analyse vibrationnelle

La reproduction théorique des données vibrationnelles expérimentales pour les composés anti-ferromagnétiques est sans doute l'aspect le moins exploité dans la littérature scientifique. Ceci est essentiellement dû à l'absence de référence expérimentale bien précise d'une part, et à la difficulté d'un tel calcul d'autre part. Il faut se rappeler que l'étude structurale d'un composé qui passe par une optimisation de géométrie est basée seulement sur l'optimisation des forces internucléaires  $\left(\frac{\partial E}{\partial x} \rightarrow 0\right)$ . Alors qu'une analyse vibrationnelle, dans l'approximation harmonique, nécessite la

connaissance des dérivées secondes de l'énergie potentielle :  $\frac{\partial^2 E}{\partial x \partial y}$ . En d'autres termes, le fait d'avoir une description acceptable du fond de puits de potentiel (énergie et géométries raisonnables) ne garantit en rien que les courbures de l'hyper-surface de potentiel, indispensable pour une analyse vibrationnelle, soient correctes. Comme nous allons le voir par la suite, outre l'étude structurale, l'analyse vibrationnelle est un critère important dans la validation des modèles de chimie quantique.

Les fréquences mesurées expérimentalement (*cf.* § 3.4.1) vont nous permettre de valider notre structure électronique discutée précédemment.

Nous présentons sur la figure 3.15 les modes normaux de vibration de la molécule de type  $Ni_2O_2$ , appartenant au groupe de symétrie  $D_{2h}$ . On note que les centres métalliques sont placés sur l'axe  $\mathbf{Oz}$  et les oxygènes sur  $\mathbf{Oy}$ .

L'espace vibrationnel est composé de :

$$\Gamma_{vib}(D_{2h}) = 2a_g + b_{3g} + b_{1u} + b_{2u} + b_{3u}$$

Sur les six modes de vibrations trois sont actifs en IR :  $b_{1u}$ ,  $b_{2u}$  et  $b_{3u}$ .

A la suite d'une substitution isotopique asymétrique,  $^{16}O^{18}O$ , la molécule devient de symétrie  $C_{2v}$  et tous les modes jusqu'alors inactifs en IR changent de symétrie et deviennent actifs. On a alors :

$$\Gamma_{vib}(C_{2v}) = 3a_1 + 2b_1 + b_2$$

Afin de confronter les résultats théoriques aux données expérimentales, rappelons d'abord les informations fournies par l'analyse vibrationnelle expérimentale.

- Les trois modes de vibrations *ungerade* observés pour l'isotope naturel ( $^{58}Ni_2^{16}O_2$ ) sont :  $\nu_4(b_{2u}) = 659,72 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_5(b_{1u}) = 483,06 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_6(b_{3u}) = 280,75 \text{ cm}^{-1}$ . Les intensités IR relatives correspondantes sont :  $I(\nu_6) = 1$ ,  $I(\nu_5) = 3,4$  et  $I(\nu_4) = 1,9$ .
- Deux autres modes sont observés lors de la substitution isotopique asymétrique ( $^{58}Ni_2^{16}O^{18}O$ ) :  $\nu_1(a_1) = 685,16 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3(b_1) = 445,67 \text{ cm}^{-1}$ . Les intensités IR de ces modes (toujours relatives à celle de  $\nu_6$ ) sont :  $I(\nu_1) = 0,16$ ,  $I(\nu_3) = 0,23$ .

Ce changement isotopique conduit alors à un déplacement vers le rouge pour chacun des trois modes anciennement  $b_{2u}$ ,  $b_{2u}$  et  $b_{2u}$  :  $\delta(b_{2u}) = 20,98$ ,  $\delta(b_{1u}) = 7,03$  et  $\delta(b_{3u}) = 5,80 \text{ cm}^{-1}$ .

- Malgré tous nos efforts, la vibration correspondant au mode  $\nu_2$  reste indétectable. Ce qui

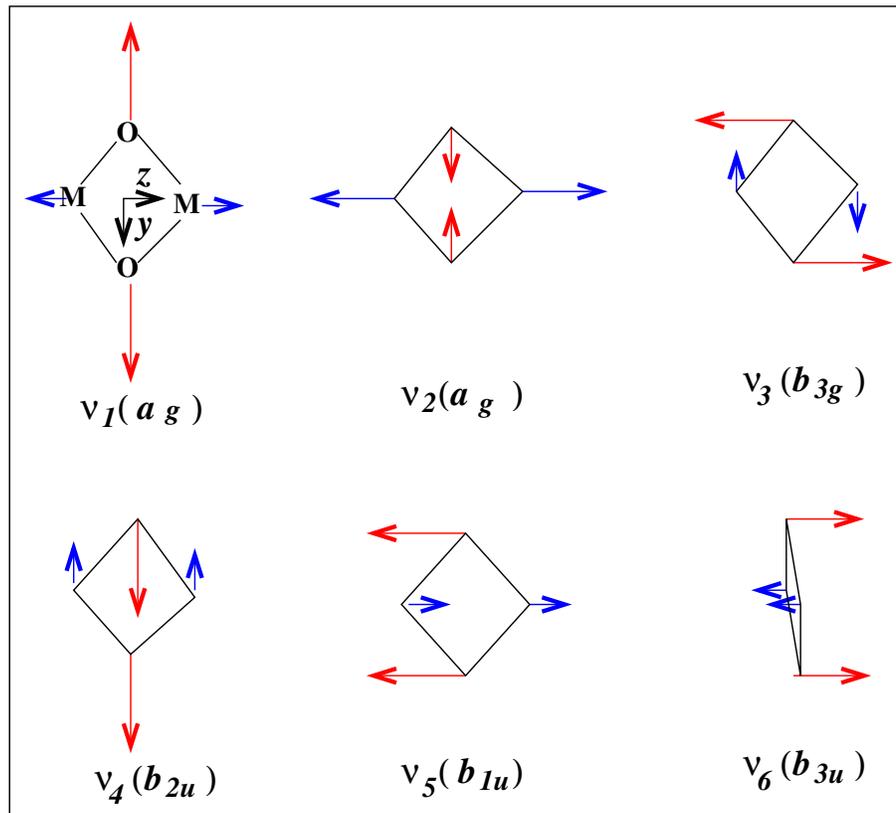


FIG. 3.15 – Représentations schématique des modes normaux de vibration attendus pour la molécule  $Ni_2O_2$  de symétrie  $D_{2h}$ .

nous laisse conclure que ce mode a vraisemblablement une intensité IR très faible, trop faible en tout cas pour être observé dans les conditions de nos expériences (40 fois plus faible, au moins, que  $\nu_6$ )

- Dans l'étude isotopique  $^{58}Ni_2^{16}O^{18}O$ , nous constatons clairement que la fréquence du mode  $\nu_5$  est supérieure à celle de  $\nu_3$  :  $\nu_5/\nu_3 = 1,07$ .

Pour des raisons de clarté, nous allons présenter nos résultats théoriques en les comparant aux données expérimentales pour différents types de fonctionnelle :

#### 1. analyse vibrationnelle avec une fonctionnelle méta-GGA :

Comme le montre le tableau 3.7, l'analyse vibrationnelle de l'état de plus basse énergie

selon la fonctionnelle méta-GGA (TPSSTPSS) ne correspond pas aux données expérimentales :  $\nu_5/\nu_3 = 0,9$  vs. 1,07,  $I(\nu_4) = 8,6$  vs. 1,9. En revanche, les propriétés vibrationnelles calculées pour l'état excité  $(^1)A_g$  sont relativement en bon accord avec les observations expérimentales, excepté le déplacement isotopique du mode  $\nu_5$  (2,0 au lieu de 7,0  $\text{cm}^{-1}$ ) qui est trois fois plus petit que la valeur mesurée.

| Propriété       | $^3A_u$ | $(^1)A_g$ | $^5B_{3g}$ | Exp.   |
|-----------------|---------|-----------|------------|--------|
| $\nu_1$         | 763     | 693       | 652        |        |
| $\nu_2$         | 419     | 305       | 235        |        |
| $\nu_3$         | 471     | 445       | 266        |        |
| $\nu_4$         | 673     | 655       | 553        | 659,72 |
| $\delta\nu_4$   |         | 20,5      |            | 21,0   |
| $\nu_5$         | 443     | 453       | 480        | 483,06 |
| $\delta\nu_5$   |         | 2,0       |            | 7,0    |
| $\nu_6$         | 268     | 260       | 170        | 280,75 |
| $\delta\nu_6$   |         | 5,7       |            | 5,8    |
| $\nu_5/\nu_3 =$ | 0,9     | 1,0       | 1,8        | 1,07   |
| $I(\nu_4)$      | 8,6     | 1,6       | 1,0        | 1,9    |
| $I(\nu_5)$      | 3,0     | 2,5       | 1,2        | 3,4    |

TAB. 3.7 – Propriétés vibrationnelles calculées avec UTPSSTPSS/6-311+G(2d) pour l'isotope principal  $^{58}\text{Ni}_2^{16}\text{O}_2$ . Les fréquences sont en  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2. analyse vibrationnelle avec des fonctionnelles hybrides :

Afin d'étudier d'une manière systématique l'effet de la contribution de l'échange exact sur la prédiction vibrationnelle, nous allons examiner deux ensembles de résultats issus de différents types de fonctionnelle hybride : des fonctionnelles hybrides méta-GGA et des fonctionnelles hybrides classiques.

La première famille (voir le tableau 3.8) est obtenue avec la fonctionnelle hybride méta-GGA TPSS- $n$ -TPSS où TPSS représente aussi bien la partie échange et la partie corrélation ; la contribution de  $HF$  dans l'énergie d'échange est donnée en pourcentage par  $n$ .

Comme le montrent les données reportées dans le tableau 3.8, nous observons globalement un accord satisfaisant entre les propriétés calculées et les données expérimentales (les déplacements isotopiques, le rapport  $\nu_5/\nu_3$  et les intensités relatives).

| Propriété     | 10%  | 20%  | 30%  | 40%  | 50%  | Exp    |
|---------------|------|------|------|------|------|--------|
| $\nu_1$       | 683  | 691  | 698  | 704  | 709  |        |
| $\nu_2$       | 308  | 309  | 312  | 315  | 319  |        |
| $\nu_3$       | 419  | 433  | 458  | 480  | 499  |        |
| $\nu_4$       | 654  | 666  | 675  | 682  | 689  | 659,72 |
| $\delta\nu_4$ | 22,3 | 23,3 | 24,1 | 24,8 | 25,6 | 21,0   |
| $\nu_5$       | 472  | 503  | 529  | 550  | 568  | 483,06 |
| $\delta\nu_5$ | 8,9  | 9,8  | 10,2 | 10,5 | 10,7 | 7,0    |
| $\nu_6$       | 246  | 241  | 241  | 243  | 247  | 280,75 |
| $\delta\nu_6$ | 5,4  | 5,3  | 5,3  | 5,4  | 5,4  | 5,8    |
| $\nu_5/\nu_3$ | 1,13 | 1,16 | 1,16 | 1,15 | 1,14 | 1,07   |
| $I(\nu_4)$    | 1,6  | 1,7  | 1,7  | 1,7  | 1,7  | 1,9    |
| $I(\nu_5)$    | 2,7  | 2,8  | 2,8  | 2,7  | 2,6  | 3,4    |
| $I(\nu_6)$    | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0    |

TAB. 3.8 – Fréquences vibrationnelles de  $^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}_2$  ( $^1A_g$ ) calculées avec UTPSS- $n$ -TPSS/TZVP.  $n$  désigne le pourcentage d'échange exact.

Néanmoins, en examinant les déplacements nucléaires correspondants aux différents modes de vibrations, nous constatons qu'ils ne sont pas ceux que l'on attend dans la symétrie  $D_{2h}$ . La figure 3.16 illustre les vecteurs de ces mouvements pour les modes  $\nu_2$  et  $\nu_3$ . Nous observons qu'ils ne correspondent pas aux modes propres de vibration mais doivent être considérés comme des mélanges de modes propres. Cette anomalie s'atténue lorsque la fraction d'échange  $HF$  augmente et disparaît quasiment pour un taux d'échange  $HF$  supérieur à 40%. Cette perturbation est probablement due au mélange de la surface singulet avec une autre surface (probablement triplet), et ainsi à une modification de la courbure de la

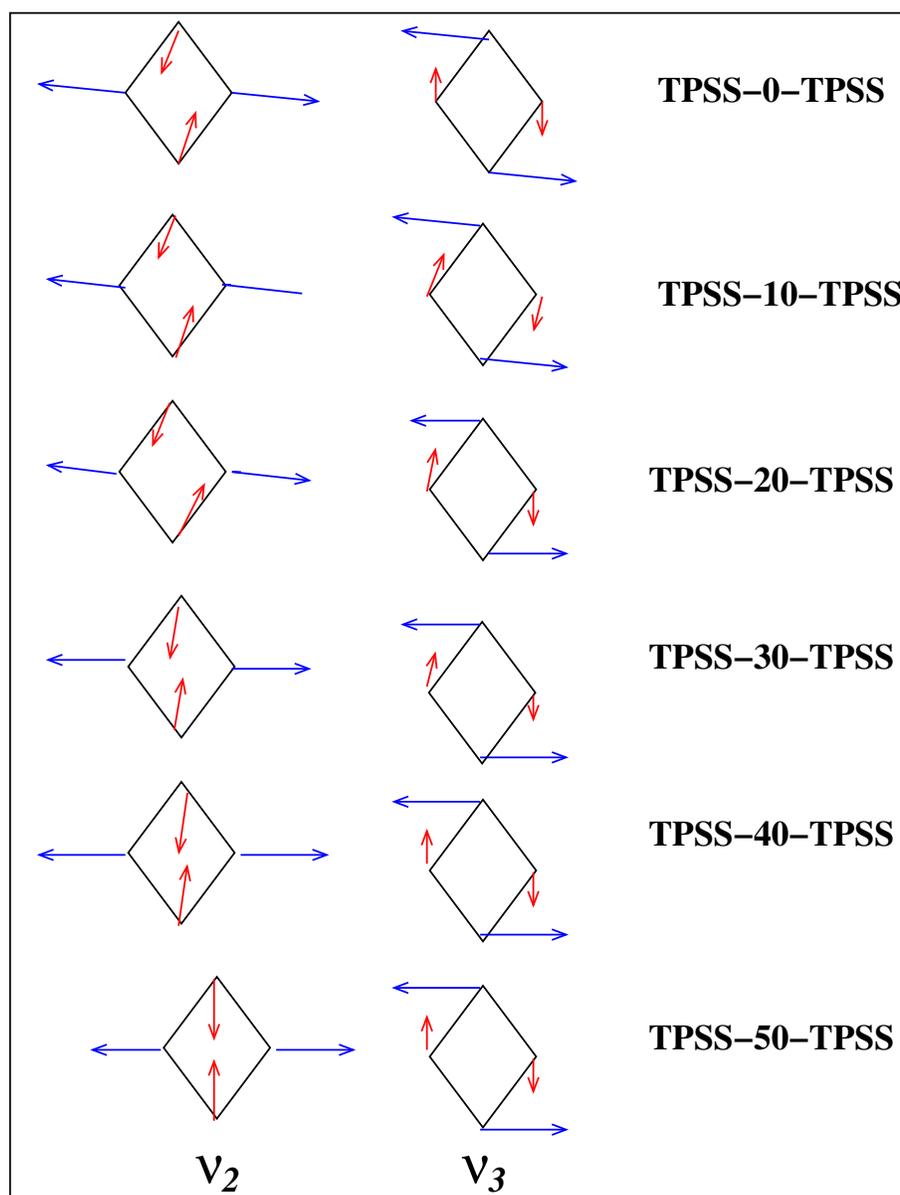


FIG. 3.16 – L'évolution des vecteurs de déplacement pour les modes normaux  $\nu_2$  et  $\nu_3$  en fonction de la fraction HF.

surface (hybride) utilisée lors du calcul des modes de vibration. Les surfaces semblent se distinguer l'une de l'autre quand la contribution d'échange exact dépasse le seuil de 40%. Il

est intéressant de se rappeler, que pour ce taux d'échange  $HF$ , la densité de spin atomique atteint une valeur proche de la valeur attendue ( $\langle S^2 \rangle = 2$ ), et que l'écart singulet-quintet devient plus petit que celui entre le singulet et le triplet de sorte que le mélange des deux surfaces singulet et triplet devient négligeable lors du calcul des mouvements de vibration. Le deuxième ensemble de résultats vibrationnels (voir le tableau 3.9) compare plusieurs types de fonctionnelles hybrides comprenant à la fois des fonctionnelles d'échange-corrélation et un taux d'échange  $HF$  varié allant de 15% à 50%. Ici, nous avons observé les mêmes tendances qu'avec la fonctionnelle hybride TPSS- $n$ -TPSS. A savoir, les fréquences calculées correspondent aux modes propres seulement lorsque le taux d'échange exact dépasse le seuil 40%, et ceci indépendamment de fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée. En effet, pour des valeurs inférieures à 40%, la surface de l'état singlet se mélange avec la surface triplet et induit une perturbation du calcul des mouvements vibrationnels.

| Propriété     | B3LYP* | B3LYP | PBE0 | B1B95 | MPWB1K | BHandHLYP | Exp    |
|---------------|--------|-------|------|-------|--------|-----------|--------|
|               | 15%    | 20%   | 25%  | 28%   | 44%    | 50%       |        |
| $\nu_1$       | 696    | 694   | 711  | 713   | 723    | 712       |        |
| $\nu_2$       | 261    | 214   | 287  | 301   | 297    | 310       |        |
| $\nu_3$       | 316    | 326   | 324  | 405   | 383    | 491       |        |
| $\nu_4$       | 656    | 657   | 673  | 693   | 696    | 685       | 659,72 |
| $\nu_5$       | 476    | 491   | 503  | 511   | 557    | 562       | 483,06 |
| $\nu_6$       | 250    | 244   | 240  | 240   | 243    | 244       | 280,75 |
| $\nu_5/\nu_3$ | 1,5    | 1,5   | 1,6  | 1,3   | 1,5    | 1,2       | 1,07   |
| $I(\nu_4)$    | 1,7    | 1,7   | 1,8  | 1,6   | 1,7    | 1,6       | 1,9    |
| $I(\nu_5)$    | 2,9    | 3,0   | 3,1  | 3,2   | 3,3    | 2,9       | 3,4    |
| $I(\nu_6)$    | 1,0    | 1,0   | 1,0  | 1,0   | 1,0    | 1,0       | 1,0    |

TAB. 3.9 – Fréquences vibrationnelles de  $^{58}Ni_2^{16}O_2$  ( $^1A_g$ ) calculées avec différentes fonctionnelles hybrides.

Cette anomalie concernant les fonctionnelles hybrides avec  $a < 40\%$  lors de l'analyse vibrationnelle va dans le sens de ce que nous avons observé lors de l'étude de la structure

électronique des composés antiferromagnétiques. En effet, pour les fonctionnelles hybrides non méta-GGA, comme les fonctionnelles signalées dans le tableau 3.9, l'écart de la valeur  $\langle S^2 \rangle_{LS}$  par rapport à sa valeur attendue,  $\langle S^2 \rangle_{LS} = S_{max}$  ( $S_{max} = 2$  pour le dioxyde de dinickel), est supérieur à 11% quand  $a_{HF} < 30\%$  (B3LYP\*, B3LYP, PBE0 et B1B95) et inférieur à 6% quand  $a_{HF} < 44\%$  (MPWB1K et BHandHLYP). C'est pourquoi nous pensons qu'un calcul UDFT-BS avec une fonctionnelle hybride est le mieux adapté à l'étude vibrationnelle lorsque :

- la valeur calculée de  $\langle S^2 \rangle_{LS}$  est proche de la valeur attendue, c'est-à-dire  $S_{max}$ .
- les multiplets  $|S, S_z\rangle$  de haut spin autres que le multiplet  $|S_{max}, S_z\rangle$  sont plus hauts en énergies que l'état haut-spin  $|S_{max}, S_z\rangle$ .
- Ceux-ci nous permettent alors d'obtenir des fréquences réellement attribuables aux modes propres de vibration et d'éviter le mélange entre la surface du singulet-BS avec une surface de multiplet  $|S, S_z\rangle$  avec  $S \neq S_{max}$  et  $\neq S_{min}$ .

Le tableau 3.10 regroupe les propriétés vibrationnelles calculées avec le modèle BHandHLYP/6-311+G(2d). Les fréquences ont été calculées dans l'approximation harmonique. Comme les déplacements de fréquences dus aux substitutions isotopiques sont moins sensibles à l'anharmonicité que les fréquences elles-mêmes, nous nous contentons de comparer les déplacements isotopiques calculés aux déplacements expérimentaux. Bien que la comparaison théorie-expérience soit très satisfaisante, il faut souligner tout de même que pour l'isotope  $^{58}Ni_2^{16}O^{18}O$  les intensités relatives calculées pour les modes  $\nu_1$  et  $\nu_3$  ne sont qu'en modeste accord avec les valeurs expérimentales. Ceci provient du fait que ces modes empruntent une partie de leur intensité aux modes intenses  $\nu_4$  et  $\nu_5$ , qui sont maintenant de même symétries respectives que les  $\nu_1$  et  $\nu_3$  pour l'isotope  $^{58}Ni_2^{16}O^{18}O$ . Nous devons ajouter que cet effet dépend fortement de la séparation énergétique  $\nu_1 - \nu_4$  et celle de  $\nu_3 - \nu_5$ , qui sont respectivement légèrement sous-estimée et surestimée dans nos calculs. D'autre part, bien que notre modèle décrive très raisonnablement l'état singulet antiferromagnétique de  $Ni_2O_2$ , il n'est qu'un modèle approximatif. Une description exacte ne serait possible que par un modèle de chimie quantique plus performant prenant en compte explicitement la corrélation non-dynamique et

| Propriété        | ${}^5A_g$<br>${}^{58}Ni_2^{16}O_2$ | $({}^1)A_g$           |                       |                           |
|------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
|                  |                                    | ${}^{58}Ni_2^{16}O_2$ | ${}^{58}Ni_2^{18}O_2$ | ${}^{58}Ni_2^{16}O^{18}O$ |
| $\nu_1 (a_g)$    | 704(0)                             | 712(0)                | 675(0)                | 702(37) [0,46]{0,16}      |
| $\delta\nu_1$    |                                    |                       | -37                   | -10                       |
| $\nu_2 (a_g)$    | 293(0)                             | 310(0)                | 308(0)                | 309(0)                    |
| $\delta\nu_2$    |                                    |                       | -2                    | -1                        |
| $\nu_3 (b_{3g})$ | 489(0)                             | 491(0)                | 471(0)                | 480(5) [0,06]{0,23}       |
| $\delta\nu_3$    |                                    |                       | -20                   | -11                       |
| $\nu_4 (b_{2u})$ | 665(169) [1,9]                     | 685(168) [2,0]{1,9}   | 654(154) [2,0]        | 661(124) [1,6]{1,33}      |
| $\delta\nu_4$    |                                    |                       | -31{-28,9}            | -24{-21}                  |
| $\nu_5 (b_{1u})$ | 558(270) [3,1]                     | 562(249) [3,0]{3,4}   | 537(227) [3,0]        | 551(233) [2,9]{2,6}       |
| $\delta\nu_5$    |                                    |                       | -25{-21,2}            | -11{-7,1}                 |
| $\nu_6 (b_{3u})$ | 228(88) [1,0]                      | 244(83) [1,0]{1,0}    | 233(76) [1,0]         | 239(80) [1,0]{1,0}        |
| $\delta\nu_6$    |                                    |                       | -11{-12,1}            | -5{-5,9}                  |
| $\nu_5/\nu_3$    | 1,14                               | 1,14                  | 1,14                  | 1,15{1,07}                |

TAB. 3.10 – Analyse vibrationnelle du dioxyde de dinickel avec  $BHandHLYP/6-311+G(2d)$ . Les fréquences sont en  $cm^{-1}$ . Entre parenthèses sont reportées les intensités IR (en  $km/mol$ ) et les intensités relatives entre crochets. Les données expérimentales sont mises entre accolades.

les effets relativistes d'une manière précise.

Finalement, nous pensons qu'il est important de signaler que la simple reproduction des spectres vibrationnels ne garantit en rien l'exactitude de la description électronique. L'état quintet de  $Ni_2O_2$  nous fournit un exemple clair sur ce point. Pour cet état, les déplacements vibrationnels dus à la substitution isotopique  ${}^{58}Ni_2^{16}O^{18}O$  ( $\delta\nu_4 = -20$ ,  $I(\nu_5) = -10$  et  $I(\nu_6) = -5 cm^{-1}$ ) sont en aussi bon accord avec leurs homologues expérimentaux ( $\delta\nu_4 = -21$ ,  $I(\nu_5) = -7,1$  et  $I(\nu_6) = -5,9 cm^{-1}$ ) que pour l'état singulet. Et pourtant, l'état quintet calculé est bel et bien un état excité ferromagnétique couplé avec l'état antiferromagnétique. Il est d'ailleurs normal que les propriétés spectroscopiques (géométrie et fréquence) soient très similaires entre ces deux états. Par conséquent, il est crucial de se rappeler qu'un bon accord entre la théorie et l'expé-

rience sur l'analyse vibrationnelle est une condition nécessaire pour valider le modèle quantique mais sûrement pas suffisante pour conclure la structure électronique de l'état fondamental, en l'absence de données expérimentales d'une autre nature permettant de trancher la question.

### 3.4.2.3 Liaison chimique

Pour compléter notre description, nous allons étudier la nature de la liaison chimique responsable de la cohésion moléculaire au sein du dioxyde de dinickel.

Au regard des paramètres géométriques, il paraît naturel de penser que la liaison entre deux atomes d'oxygène est rompue alors que les deux atomes de nickel forment réellement une liaison chimique entre eux. Nous pouvons intuitivement suggérer le schéma de Lewis suivant dans lequel la règle de l'octet est vérifiée pour les oxygènes :

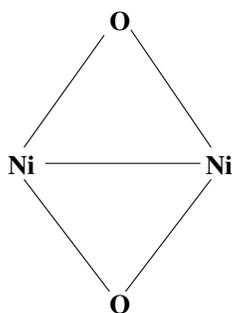


FIG. 3.17 – *Un schéma intuitif pour la liaison au sein de Ni<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.*

Ceci suppose qu'on a implicitement admis que les deux atomes de nickel sont liés par une liaison triple dans le dimère de Ni<sub>2</sub>. Que nous apprend le modèle quantique?

Nous pouvons aborder cette question de deux points de vue : approche orbitalaire si on étudie la molécule dans l'espace de Hilbert, et approche topologique basée sur le traitement des propriétés locales dans l'espace réel.

**Analyse NBO** Dans cette approche orbitalaire, nous pouvons en effet obtenir un schéma localisé des orbitales nous permettant d'en déduire un schéma de Lewis pour la molécule. Notre étude montre clairement que :

- il n'y a pas de liaison localisée entre deux atomes de nickel,

- il existe quatre liaisons identiques au sein de  $Ni_2O_2$  : une par couple Ni-O. L'orbitale moléculaire représentant la liaison Ni-O est de caractère  $\sigma$ . Celle-ci est une combinaison linéaire entre deux orbitales atomiques hybrides :  $\sigma(NiO) = 0,41(sd^{1,41})_{Ni} + 0,91(sp^{9,50})_O$ . L'orbitale de Ni engagée dans la liaison est réellement une orbitale hybride  $sd$  alors que celle de l'oxygène est plutôt une orbitale hybride de type  $p$  (90,27% de  $p$ ). L'orbitale hybride  $(sd^{1,41})$  du nickel est de 57,9% caractère  $d$ . Comme l'ont montré les auteurs de l'approche NBO, [37] une orbitale hybride idéale  $sd^1$  possède 50% de  $d$  alors que  $sd^2$  en a 66,67%. Dans les deux cas ( $sd^1$  et  $sd^2$ ), l'angle entre directions est de  $90^\circ$ . Pour la molécule  $Ni_2O_2$ , l'angle  $\widehat{ONiO} = 98,8^\circ$  est très proche de l'angle prédit par hybridation ( $90^\circ$ ).
- d'après la configuration électronique issue de l'analyse NBO, nous observons un transfert de charge de 1,4  $e$  qui se produit essentiellement de la  $4s$  de Ni vers la couche  $2p$  de O. L'occupation de la couche  $2s$  des oxygènes reste très peu modifiée ( $< 0,1 e$ ). La configuration de chaque Ni étant  $4s^{0,25}3d^{7,30}$ , ceci nous laisse imaginer que l'un des électrons  $4s$  passe dans l'orbitale  $3d$ , ainsi facilitant l'hybridation  $sd$ . Ces orbitales hybrides sont alors d'une orientation favorable pour optimiser le recouvrement  $(sd)_{Ni} - (sp)_O$  (voir la figure 3.18).

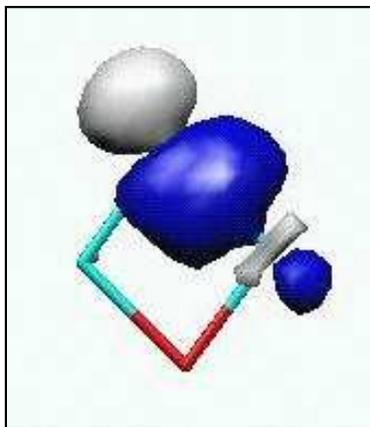


FIG. 3.18 – Une liaison Ni-O due à l'interaction entre deux orbitales hybrides  $(sd^{1,41})_{Ni}$  et  $(sp^{9,50})_O$ .

- en accord avec la différence d'électronégativité, nous observons un coefficient de polarisation plus grand sur O que sur Ni (0,41 pour Ni et 0,91 pour O). Ceci d'ailleurs indique que la

liaison  $\sigma(NiO)$  est très fortement polaire.

**Analyse AIM** Selon l'approche topologique AIM, l'espace moléculaire est décomposé en des bassins atomiques séparés par des surfaces de flux nul ( $\nabla\rho = 0$ ). La matrice Hessienne de la densité électronique est caractérisée par un jeu de deux paramètres  $(3, s)$  où  $s$ , la signature de cette matrice, est la différence entre le nombre de valeurs propres négatives et positives. Un point entre deux atomes avec la signature  $(3, -1)$  est un point critique représentant la présence d'une liaison chimique entre deux atomes. On parle de point critique de liaison (*Bond Critical Point: BCP*). Un point selle d'ordre un est alors caractérisé par  $(3, +1)$  qui correspond à un « *ring* » et un point selle d'ordre deux caractérisé par  $(3, -1)$  correspond à une « *cage* ». Les attracteurs sont désignés par  $(3, +3)$  coïncident avec les noyaux. L'ensemble de ces points obéissant à la relation Poincaré-Hopf ( $N_{attracteurs} - N_{BCP} + N_{Rings} - N_{Cages} = 1$ ). Ils forment le graphe moléculaire.

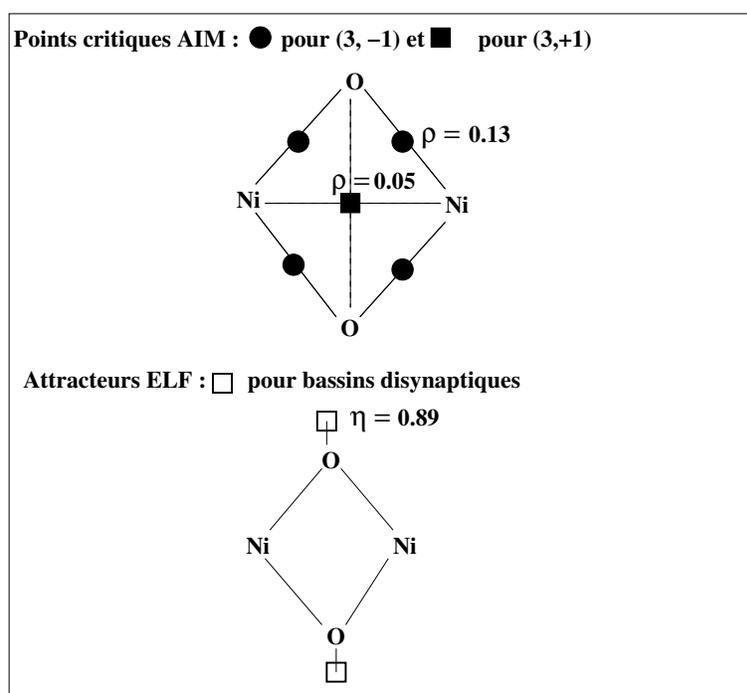


FIG. 3.19 – Graphes moléculaires AIM et ELF de  $Ni_2O_2$ .

D'après l'analyse AIM, les liens entre les atomes au sein de la molécule  $Ni_2O_2$  est de deux

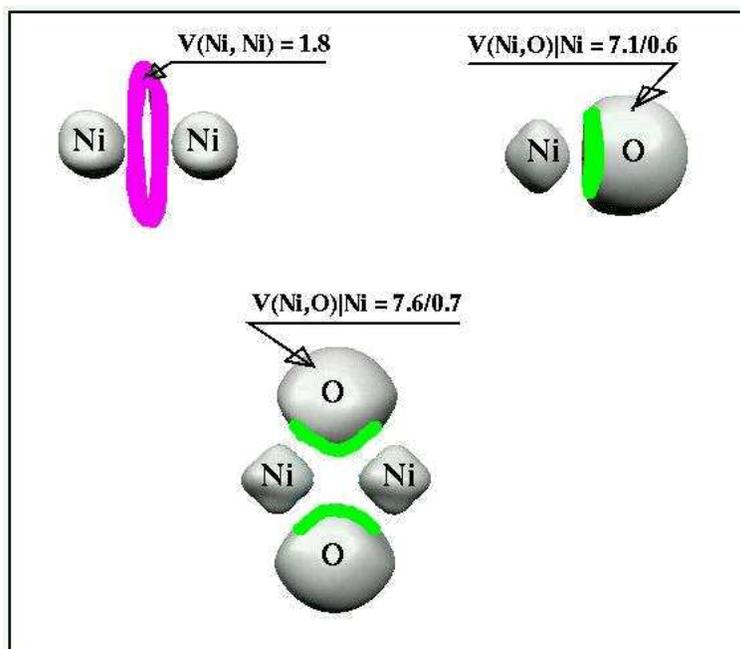
types :

- quatre liaisons Ni-O caractérisées par quatre points critiques de liaison (c'est-à-dire pour lequel la signature est (3, -1)) dont la densité de charge est  $\rho = 0,13 e/\text{Å}^3$ . Le signe du laplacien de chacun de ces points critiques est positif ( $\nabla^2\rho = 0,64$ ), ce qui montre que la liaison Ni-O est de type « *closed-shell interaction* ».
- un point « *ring* » central de très faible densité de charge ( $\rho = 0,05 e/\text{Å}^3$ ) avec un laplacien petit et positif ( $\nabla^2\rho = 0,05$ ) désigne une liaison Ni-Ni très faible de type « *closed-shell interaction* » également. La liaison Ni-Ni dans le dimère de  $Ni_2$  est caractérisée par un point critique de liaison dont la densité de charge est  $\rho = 0,09 e/\text{Å}^3$  et le laplacien  $\nabla^2\rho = 0,17$ . Par conséquent, non seulement l'interaction métal-métal est affaiblie dans  $Ni_2O_2$  par rapport au dimère libre, mais elle change de nature en devenant un point selle.
- la charge nette atomique portée par chaque Ni est de  $1,14 e$  dans le dioxyde de dinickel.

Il est donc raisonnable de considérer la molécule  $Ni_2O_2$  formée par quatre liaisons Ni-O de type « *closed-shell interaction* » (très polaire) avec une délocalisation représentée par la présence d'un point selle d'ordre un au centre de la molécule.

**Analyse ELF** Le graphe moléculaire de  $Ni_2O_2$  est présenté sur la figure 3.19. En plus des quatre points critiques correspondants aux bassins de cœurs, le graphe est caractérisé par deux attracteurs correspondants aux bassins de valence localisés essentiellement sur les deux atomes d'oxygène dont la valeur de ELF est élevée ( $\eta = 0,89$ ) indiquant le fort appariement électronique au sein de ces bassins. La figure 3.20 illustre les isosurfaces ELF de trois composés  $Ni_2O_2$ ,  $Ni_2$  et NiO (pour plus de détails voir les références : [38, 39, 40, 41]).

Dans le cas du dimère de  $Ni_2$ , la liaison métallique est représentée par un bassin de valence de forme torique dont la population est de  $1,8 e$ . Cette liaison pourrait être considérée comme une liaison traditionnelle simple renfermant un doublet d'électrons. Ce bassin est en fait représenté par quatre attracteurs, situés dans le plan médiateur, avec une valeur de la fonction ELF très petite ( $\eta = 0,3$ ) comparé au gaz homogène d'électrons ( $\eta = 0,5$ ). Un tel bassin est topologiquement instable (ou chimiquement réactif), et le nombre d'attracteurs aurait tendance à diminuer sous l'effet d'un champ externe dû à la présence d'un ligand par exemple. La position d'un attracteur de si faible valeur de la fonction ELF indique en plus que le site sera favorable à une attaque

FIG. 3.20 – *Isosurfaces ELF de  $Ni_2O_2$ ,  $Ni_2$  et  $NiO$ .*

électrophile. L'approche la plus efficace dans la réaction entre  $O_2$  et  $Ni_2$  est l'attaque latérale où le dioxygène voit directement le bassin de valence de  $Ni_2$ .

Quant au monoxyde de nickel, le bassin de valence est essentiellement placé autour de l'atome d'oxygène. Sa population de 7,1  $e$  suggère une forme limite ionique  $Ni^+O^-$  pour le monoxyde. La projection de bassin de valence ELF dans les bassins atomiques AIM, nous indique que la contribution de Ni dans le bassin de valence est très faible et qu'on doit regarder la liaison Ni-O comme une liaison fortement polaire.

En comparant le cas de  $Ni_2O_2$  à  $Ni_2$  et à  $NiO$ , nous aboutissons aux points remarquables suivants :

- Contrairement à  $Ni_2$  libre, il n'existe pas de bassin de valence entre les deux atomes de nickel dans  $Ni_2O_2$ . Le bassin de valence torique Ni-Ni disparaît complètement lorsqu'on passe de  $Ni_2$  à  $Ni_2O_2$ . Ceci va à l'opposé de nos schémas de pensée traditionnels selon lesquels la liaison chimique est toujours corrélée à la distance ! Bien que la distance Ni-Ni

dans  $Ni_2$  soit seulement de 3,2  $pm$  plus petite que celle de  $Ni_2O_2$ , la liaison Ni-Ni disparaît en allant de  $Ni_2$  à  $Ni_2O_2$ .

- La population de chacun de ces bassins de valence est de 7,6  $e$  dans  $Ni_2O_2$ . La contribution de chaque atome de nickel dans un bassin de valence est seulement de 0,3  $e$  indiquant la grand polarité de ces liaisons Ni-O. Selon l'indice de polarité proposé par Raub et Jansen [42] :

$$p_{XY} = \frac{\bar{N}[V(X,Y) | X] - \bar{N}[V(X,Y) | Y]}{\bar{N}[V(X,Y) | X] + \bar{N}[V(X,Y) | Y]} \quad (3.9)$$

où  $N[V(X,Y)]$  représente la moyenne de population de bassin de valence et  $\bar{N}[V(X,Y) | X]$  la contribution de l'atome  $X$  dans ce bassin.

Cet indice s'échelonne de 0 pour une liaison homopolaire à 1 pour une liaison totalement ionique. Il passe de 0,92 à 0,91 lorsqu'on passe de  $NiO$  à  $Ni_2O_2$ , tout en restant très proche de 1.

- La charge nette portée par chaque atome de Ni est de 1,7  $e$ , conduisant à un degré d'oxydation formel de +II pour chaque atome de Ni.

Ce composé peut donc être considéré comme un assemblage d'ions  $O^{-II}Ni^{+II}O^{-II}Ni^{+II}$ .

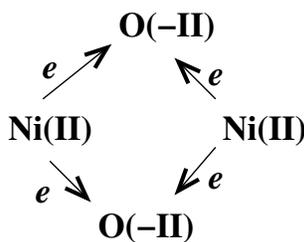


FIG. 3.21 – Schéma ionique de  $Ni_2O_2$

Autrement dit, nous pouvons conclure que les quatre liaisons hautement polaires Ni-O sont responsables de la cohésion de la molécule et que la liaison métal-métal, au sens traditionnel du terme, n'existe déjà plus dans la molécule  $Ni_2O_2$  et les deux centres métalliques ne se voient que par l'intermédiaire des deux ions  $O^{-II}$  diamagnétiques pontés. Ceci est la description topologique de l'interaction antiferromagnétique de « **superéchange** ».

#### 3.4.2.4 Procédure d'analyse : mini-conclusion

La discussion sur l'étude des composés bimétalliques présentée dans les paragraphes précédents nous permet de proposer la procédure suivante comme une méthode de choix, sans trop de difficulté, pour la détermination de la structure électronique de systèmes chimiques dont la cohésion est assurée par l'interaction d'échange (couplage antiferromagnétique direct) ou de superéchange (couplage antiferromagnétique indirect).

1. Dans une première étape, il est préférable de vérifier la nature mono- ou multi-référence du composé en l'étudiant au niveau CCSD/base où la base atomique pourrait être une base minimale (3-21G), une base simple ou triple  $\zeta$  (SVP et TZVP, par exemple) ou bien double  $\zeta$  avec pseudo-potential de cœur. Si l'indicateur  $\mathcal{T}_1$  est au moins de 10% supérieur à la valeur de seuil (0,02), les modèles post-*HF* mono-référence ne sont plus adaptés à l'étude électronique du composé. Dans ce cas, seules les méthodes MRCI peuvent nous donner une description exacte des propriétés électroniques et spectroscopiques du composé à condition d'utiliser une base atomique de taille et un espace actif suffisamment grands.
2. Parmi les méthodes monodéterminantales, seuls les fonctionnelles hybrides sont bien adaptées à l'étude de tels systèmes. Cependant, l'application de cette approche doit être faite en respectant les règles annoncées dans le paragraphe § 3.2.3. Dans l'approche UDFT-BS, rappelons que la fonctionnelle de corrélation n'a qu'un effet mineur et que la fonctionnelle d'échange joue un rôle décisif dans la détermination de la structure électronique, de propriétés énergétiques et vibrationnelles.

### 3.5 Cas de $M_2O_2$ avec $M = \text{Cr, Mn et Fe}$

La détermination de la structure électronique des dimères  $\text{Cr}_2$ ,  $\text{Mn}_2$  et  $\text{Fe}_2$  reste toujours un défi pour la chimie quantique.

Le dimère du manganèse, dans son état fondamental ( $^1\Sigma_g^+$ ), est une molécule de type van der Waals dont la stabilité provient de l'interaction d'échange antiferromagnétique entre les cinq électrons  $d$  de chacun des deux atomes. La faiblesse de liaison est due à la sous-couche  $3d$  à moitié pleine dans la configuration  $3d^5 4s^2$  de l'atome de manganèse, avec une énergie de

promotion  $3d^5 4s^2 \rightarrow 3d^6 (5D) 4s^1$  qui s'élève à  $48,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . La résistance à la formation d'une liaison donne une longue distance internucléaire ( $r_e = 3,4 \text{ \AA}$ ) et une faible énergie de dissociation ( $D_e = 0,1 \text{ eV}$ ) [?].

Le dimère  $\text{Cr}_2$ , dont la distance de liaison est de  $1,679 \text{ \AA}$ , qui a été qualifié de «*infamous problem in quantum chemistry*» par Barden *et al.* [27], est un autre cas difficile pour la chimie quantique. Comme le montre les publications récentes, parmi les méthodes post-*HF*, seule le modèle MRCI est capable de décrire correctement la région autour du minimum de la surface d'énergie potentielle, à condition d'utiliser un espace actif très grand (1,3 billion configurations) [43]. En revanche, il est bien connu que la DFT, dès les premiers jours de sa popularité a été appliqué avec succès à cette molécule [27, 44, 45]. Dans l'état actuelle de nos étude, nous admettons que l'état singulet à couche fermée ( $^1\Sigma_g^+$ ) est l'état fondamental de  $\text{Cr}_2$ . [27, 46]

Enfin, le dimère  $\text{Fe}_2$  fait partie des cas complexes pour laquelle on a toujours du mal à réconcilier les données expérimentales avec les résultats théoriques. En 1980, Moskovits et DiLella mesurent la fréquence de vibration de  $\text{Fe}_2$  ( $\omega(\text{Fe}_2) = 299,7 \text{ cm}^{-1}$ ) par spectroscopie Raman résonant. [47] En 1982, on trouve une longueur de  $2,02 \text{ \AA}$  pour la liaison Fe-Fe en utilisant les techniques de rayons X (EXAFS et XANES) [48]. En 1988, Leopold et Lineberger publient un article sur l'étude des premiers états électroniques de  $\text{Fe}_2$  par spectroscopie de photoélectrons. Ils montrent que les électrons de la sous-couche  $3d$  jouent un rôle important dans la liaison Fe-Fe et que l'affinité électronique de ce dimère est de  $0,902 \pm 0,008 \text{ eV}$  [49]. La même année, Armentrout *et al.* déterminent expérimentalement l'énergie de dissociation de  $\text{Fe}_2$  :  $D_e = 1,15 \pm 0,09 \text{ eV}$ . [50]

Alors que la plupart des travaux théoriques, de type CI ou DFT, calculent raisonnablement la distance de liaison  $1,96 - 2,02 \text{ \AA}$ , ils ne sont pas cohérents quant à la structure électronique du dimère neutre et de son anion.

A titre indicatif, nous citons ici les travaux les plus représentatifs :

– **SCF-CI** : État fondamental  $^7\Delta_u$

dont l'occupation orbitale est

$$(s\sigma_g^2 d\sigma_g^2 d\sigma_u^1 d\pi_u^4 d\pi_g^2 d\delta_g^3 d\delta_u^2) \equiv (4s\sigma_g^2 3d^{14})$$

$r = 2,02 \text{ \AA}$  [51] (1988).

– **CASPT2/IC-MRCI+Q** : état fondamental  $^7\Delta_u$  ( $4s\sigma_g^2 3d^{14}$ );  $r = 2,097 \text{ \AA}$  [52] (2003).

– **B3LYP** : État fondamental  $^7\Delta_u$  ( $4s\sigma_g^2 3d^{14}$ );  $r = 2,03 \text{ \AA}$  [27] (2000).

– **CASSCF/IC-MRCI+Q** : État fondamental  ${}^9\Sigma_g^-$

dont l'occupation orbitalaire est

$$(s\sigma_g^2 s\sigma_u^1 d\sigma_g^2 d\sigma_u^1 d\pi_u^4 d\pi_g^2 d\delta_g^2 d\delta_u^2) \equiv (4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^1 3d^{13})$$

$$r = 2,19 \text{ \AA} \text{ [53] (2002).}$$

– **B3LYP** : État fondamental  ${}^9\Sigma_g^-$

dont l'occupation orbitalaire est

$$(s\sigma_g^2 s\sigma_u^1 d\sigma_g^2 d\sigma_u^1 d\pi_u^4 d\pi_g^2 d\delta_g^2 d\delta_u^2) \equiv (4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^1 3d^{13})$$

$$r = 2,11 \text{ \AA} \text{ [54] (2003).}$$

Concernant les deux études au niveau B3LYP, il faut noter que Barden *et al.* [27] n'ont pas calculé l'état nonet. Ce sont les travaux de Sauer et Hübner [53] qui ont orienté Ugalde *et al.* [54] vers cet état. Bien qu'un certain nombre de propriétés spectroscopiques expérimentales (énergie de dissociation, distance de liaison et fréquence de vibration) soient bien reproduites par le calcul aussi bien pour l'état septet que le nonet, il reste néanmoins la question de l'attachement d'un électron et par conséquent la nature orbitalaire de la liaison qui ne peut être élucidée qu'en prenant l'état nonet ( ${}^9\Sigma_g^-$ ) comme état fondamental du dimère de fer.

A partir du spectre de photoélectron, Leopold et Lineberger [49] ont déduit que les états fondamentaux de  $Fe_2^-$  et  $Fe_2$  ont pour occupations  $(3d)^{13}(4sp)^4$  et  $(3d)^{13}(4sp)^3$ , respectivement. Par comparaison avec  $Cu_2$  et  $Ni_2$ , ils suggèrent que l'orbitale  $4s\sigma_g$  doit être très liante dans le dimère neutre et que le caractère antiliant de l'orbitale  $4s\sigma_u$  devrait être réduit à cause du mélange  $4s\sigma - 4p\sigma$  dans l'anion  $Fe_2^-$ . La configuration  $(4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^2 3d^{13})$  de l'anion conduirait après l'éjection d'un électron  $4s\sigma_u$  aux deux multiplets nonets pour  $Fe_2$  de configurations identiques  $(4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^1 3d^{13})$ . Dans ces deux états électroniques, les électrons  $3d^{13}$  sont alors couplés avec l'électron célibataire ( $4s\sigma_u^1$ ) soit en position de haut-spin ( $4s\sigma_u^{\uparrow}$ ) soit en position de bas-spin ( $4s\sigma_u^{\downarrow}$ ). Par conséquent, deux états, identiques dans l'occupation de l'orbitale liante ( $4s\sigma_g^2$ ) et différents dans le couplage de spin, ne peuvent donner qu'un spectre de photodétachement en accord avec l'expérience. Au contraire, le détachement d'un électron de la configuration  $(4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^1 3d^{14})$  produirait deux configurations différentes :  $(4s\sigma_g^1 4s\sigma_u^1 3d^{14})$  et  $(4s\sigma_g^2 3d^{14})$ . La différence entre deux états de  $Fe_2$  concerne alors l'occupation de l'orbitale fortement liante ( $4s\sigma_g$  :  $4s\sigma_g^1$  dans l'un et  $4s\sigma_g^2$  dans l'autre). Le processus de photodétachement devrait alors donner deux spectres différents et, par conséquent, deux ensembles différents de propriétés (distance et

fréquence) en contradiction avec l'observation expérimentale. Il est donc logique de considérer l'état  ${}^9\Sigma_g^- (4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^1 3d^{13})$  comme l'état fondamental pour le dimère neutre et l'état  ${}^8\Sigma_u^- (4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^2 3d^{13})$  comme l'état fondamental pour l'anion du dimère du fer.

### 3.5.1 Structure électronique de $M_2O_2$

Dans une première étape, les structures géométriques rhombiques de ces trois oxydes ont été optimisées dans l'état triplet et ensuite dans l'état singulet à couche ouverte en partant de la fonction d'onde du triplet. Dans une seconde étape, en utilisant la fonction d'onde du singulet-BS nous avons déterminé sa contamination par des états de haut spin.

Comme nous l'avons développé dans le paragraphe § 3.2.2, la fonction d'onde d'un état singulet dans le formalisme « *broken symmetry* » n'est pas fonction propre de l'opérateur  $\hat{S}_z$  et elle peut être donnée sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions d'onde propres aux états de spin pur :

$$\Psi_{unr,S} = a_S(S)\Psi_S + a_S(S+1)\Psi_{S+1} + \dots + a_S(S_{max})\Psi_{S_{max}}$$

où le carré des coefficients ( $\mathcal{A}_S(S') = a_S^2(S')$ ) donne une mesure de la contamination de la fonction d'onde « *unrestricted* ».

Cette approche nous donne la valeur de  $S_{max}$  et le couplage entre l'état singulet à couche ouverte et l'état de multiplicité  $2S_{max} + 1$ .

Dans le tableau 3.11 sont présentés les coefficients  $a_S(S')$  obtenus avec deux fonctionnelles hybrides B3LYP(20% d'échange exact) et BH&HLYP(50% d'échange exact).

Deux points importants se dégagent de cette analyse :

- L'état électronique nonet ( $S_{max} = 4$ ) correspond à l'état de haut spin pour  $Cr_2O_2$  et  $Fe_2O_2$ , et l'état undecet ( $S_{max} = 5$ ) pour  $Mn_2O_2$ .
- Pour ces trois oxydes, les coefficients  $a_S(S')$  obtenus avec B3LYP sont très proches de ceux calculés avec BH&HLYP. Ceci montre que les deux fonctionnelles hybrides sont bien adaptées à l'étude des ces composés. Au contraire, pour  $Ni_2O_2$ , les coefficients de la décomposition dépendent de façon drastique de la fonctionnelle hybride. Le coefficient de l'état quintet passe de 0,04 à 0,40. Comme nous l'avons montré dans la section § 3.4.2, la validité de l'analyse des propriétés électroniques et spectroscopiques dépend essentiellement du choix de la fonctionnelle hybride ou plutôt de la fraction d'échange exact dans la

fonctionnelle hybride.

| Molécule  | Décomposition en états de spin pur |         |         |        |       |         | Méthode |
|-----------|------------------------------------|---------|---------|--------|-------|---------|---------|
|           | Singulet                           | Triplet | Quintet | Septet | Nonet | Undecet |         |
| $Cr_2O_2$ | 0,45                               | 0,63    | 0,53    | 0,31   | 0,12  | 0,00    | B3LYP   |
| $Cr_2O_2$ | 0,45                               | 0,63    | 0,53    | 0,31   | 0,12  | 0,00    | BH&HLYP |
| $Mn_2O_2$ | 0,41                               | 0,61    | 0,54    | 0,37   | 0,18  | 0,06    | B3LYP   |
| $Mn_2O_2$ | 0,40                               | 0,61    | 0,54    | 0,38   | 0,18  | 0,06    | BH&HLYP |
| $Fe_2O_2$ | 0,46                               | 0,64    | 0,53    | 0,30   | 0,11  | 0,00    | B3LYP   |
| $Fe_2O_2$ | 0,45                               | 0,63    | 0,53    | 0,31   | 0,12  | 0,00    | BH&HLYP |
| $Ni_2O_2$ | 0,71                               | 0,71    | 0,04    | 0,00   | 0,00  | 0,00    | B3LYP   |
| $Ni_2O_2$ | 0,59                               | 0,71    | 0,40    | 0,00   | 0,00  | 0,00    | BH&HLYP |

TAB. 3.11 – Les coefficients de la combinaison linéaire du singulet à couche ouverte en fonction des états de spin pure :  $\Psi_{U_{nr.,S}} = a_S(S)\Psi_S + a_S(S+1)\Psi_{S+1} + \dots + a_S(S_{max})\Psi_{S_{max}}$ .

Dans la suite de ce paragraphe nous ne présenterons que des résultats obtenus avec la fonctionnelle B3LYP, toujours dans le formalisme «broken-symmetry».

Dans tableau 3.12 sont reportés les paramètres géométriques ainsi que la différence énergétique entre l'état singulet et l'état de haut-spin ( $\Delta E(BS-HS)$ ) pour chacune des trois molécules de forme rhombique.

Comme dans le cas de  $Ni_2O_2$ , Nous observons que les paramètres géométriques de l'état de bas spin sont très proches de ceux de l'état de haut spin. Ceci est tout à fait attendu car ils concernent les états antiferromagnétique et ferromagnétique d'une espèce chimique.

Il est également intéressant de noter que la distance métal-métal diminue en allant de  $Cr_2O_2$  à  $Ni_2O_2$ . Cette tendance est en accord avec le fait que le rayon atomique diminue en traversant une période de gauche à droite.

### 3.5.2 Comparaison avec les données expérimentales

Lester Andrews et collaborateurs ont étudié les produits de réaction entre les atomes de chrome, de manganèse et de fer avec l'oxygène moléculaire en spectroscopie infrarouge en piégeant

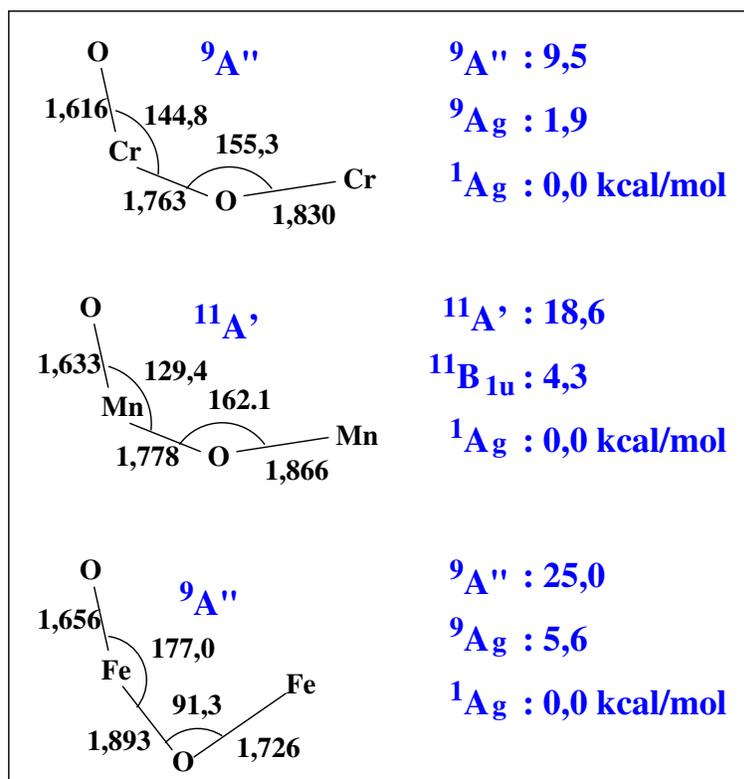
| Molécule  | Singulet-BS |          |                 | État de haut-spin |          |          |                 | $\Delta E(BS - HS)$ |
|-----------|-------------|----------|-----------------|-------------------|----------|----------|-----------------|---------------------|
|           | $R_{MM}$    | $R_{MO}$ | $\widehat{MOM}$ | Multiplet :       | $R_{MM}$ | $R_{MO}$ | $\widehat{MOM}$ |                     |
| $Cr_2O_2$ | 2,575       | 1,839    | 88,9            | ${}^9A_g$ :       | 2,614    | 1,845    | 90,2            | -1,9                |
| $Mn_2O_2$ | 2,463       | 1,885    | 81,6            | ${}^{11}A_g$ :    | 2,559    | 1,900    | 84,6            | -4,3                |
| $Fe_2O_2$ | 2,380       | 1,836    | 80,9            | ${}^9A_g$ :       | 2,508    | 1,851    | 85,3            | -5,6                |
| $Ni_2O_2$ | 2,358       | 1,812    | 81,2            | ${}^5A_g$ :       | 2,405    | 1,824    | 82,5            | -3,9                |

TAB. 3.12 – Paramètres géométriques et énergétiques de  $M_2O_2$  de forme rhombique ( $D_{2h}$ ). Les distances sont données en Å, les angles en degré et  $\Delta E(BS - HS)$  en  $kcal.mol^{-1}$ .

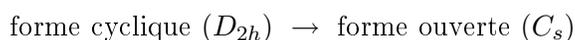
les espèces chimiques dans l'argon solide. Les atomes métalliques ont été produits en utilisant la technique d'ablation laser. [55, 56, 57] À partir de l'analyse du spectre IR ( $> 500\text{ cm}^{-1}$ ) enregistré après le dépôt, ensuite sous l'effet de recuit et finalement l'effet de substitution isotopique, ils identifient les dioxydes bimétalliques en attribuant une raie observée à l'oscillateur métal-oxygène (mode normal  $\nu_4$ ). Ils supposent avoir identifié deux formes pour la molécule  $Cr_2O_2$  (rhombique et ouverte  $C_s$ ) et un seul isomère pour les espèces  $Mn_2O_2$  et  $Fe_2O_2$  (rhombique).

Nous avons optimisé une géométrie ouverte pour chaque molécule dans son état de haut spin. Comme l'illustre la figure 3.22, la réaction d'ouverture du cycle :  $M_2O_2({}^{S_{max}}A_g) \rightarrow M_2O_2(C_s)$  est endothermique, et d'enthalpie croissante de 9,5 à 25  $kcal.mol^{-1}$  lorsqu'on va de Cr à Fe.

La figure 3.23 illustre le chemin réactionnel pour chaque espèce. L'énergie d'activation pour réaliser cette réaction est de : 17,5  $kcal.mol^{-1}$  pour  $M = Cr$ , 19,4  $kcal.mol^{-1}$  pour  $M = Mn$  et 33,2  $kcal.mol^{-1}$  pour  $M = Fe$ . Nous constatons que la barrière énergétique et l'endothermicité de la réaction  $Cr_2O_2({}^9A_g) \rightarrow Cr_2O_2({}^9A'')$  sont les plus petites parmi les trois transformations. De ce fait, la réaction d'isomérisation de  $Cr_2O_2$  se réaliserait plus facilement que celle des deux autres métaux. Dans le cas de  $Mn_2O_2$ , bien que l'énergie d'activation soit très proche de celle de  $Cr_2O_2$  (19,4 vs. 17,5  $kcal.mol^{-1}$ ), seul l'isomère cyclique a été observé dans l'expérience IR. [56] L'absence de détection de la forme pseudo-cyclique pour le composé  $Mn_2O_2$  est due au fait que la réaction inverse ( ${}^{11}A' \rightarrow {}^{11}B_{1u}$ ) ne demande que 0,8  $kcal.mol^{-1}$  comme énergie d'activation (contre 8  $kcal.mol^{-1}$  pour  $Cr_2O_2$ ) et qu'elle est largement exothermique (14  $kcal.mol^{-1}$  contre

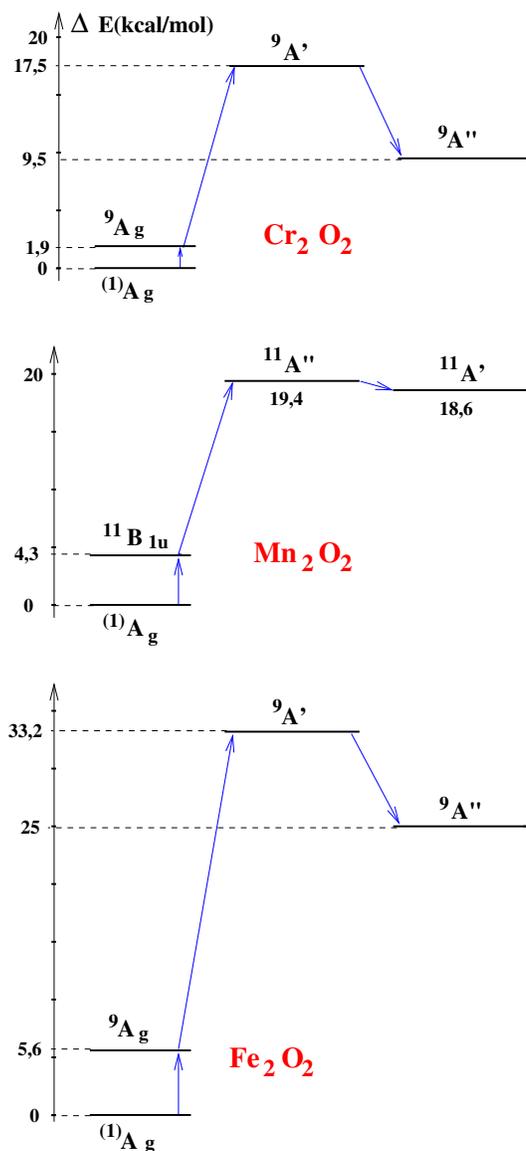
FIG. 3.22 – Les structures de symétries  $C_s$ .

$7,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour  $\text{Cr}_2\text{O}_2$ ). Pour le cas de  $\text{Fe}_2\text{O}_2$ , la réaction d'isomérisation



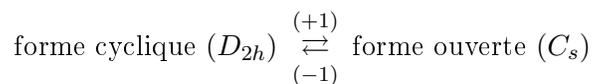
est possible mais elle nécessite une grande énergie d'activation ( $33,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), presque le double de la réaction équivalente pour  $\text{Cr}_2\text{O}_2$ .

Enfin, on rappelle que l'expérience spectroscopique avec évaporation du métal par la technique d'ablation laser fournit un excès d'énergie plus que suffisant pour surmonter une barrière énergétique de l'ordre de  $20 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . En effet, des excitations électroniques au delà de  $6 \text{ eV}$ , ainsi que des processus d'ionisation ont été observés avec cette technique [58]. En revanche, par évaporation thermique et dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique à basse température (comme en matrice froide) seule la forme rhombique pourrait être détectée à la suite de la formation de  $M_2O_2$ . La détection de l'isomère ouvert ( $C_s$ ) serait conditionnée à un apport


 FIG. 3.23 – Chemin réactionnel de la réaction  $D_{2h} \rightarrow C_s$ .

énergétique adéquat. Les expériences réalisées dans notre laboratoire remplissent ces conditions : vaporisation thermique du métal, piégeage de composé dans le « noir » (en l'absence de rayonnement) donc absence de toute excitation électronique indésirable du composé, exceptée celles provenant éventuellement lors de sondage vibrationnel de la molécule.

C'est ainsi que lors de notre étude expérimentale du dioxyde de dinickel dans la matrice de néon, nous n'avons détecté qu'un seul isomère de  $Ni_2O_2$  : l'isomère rhombique (voir la section § 3.4.1). Le chemin énergétique de la réaction d'isomérisation



illustré sur la figure 3.24 corrobore cette observation.

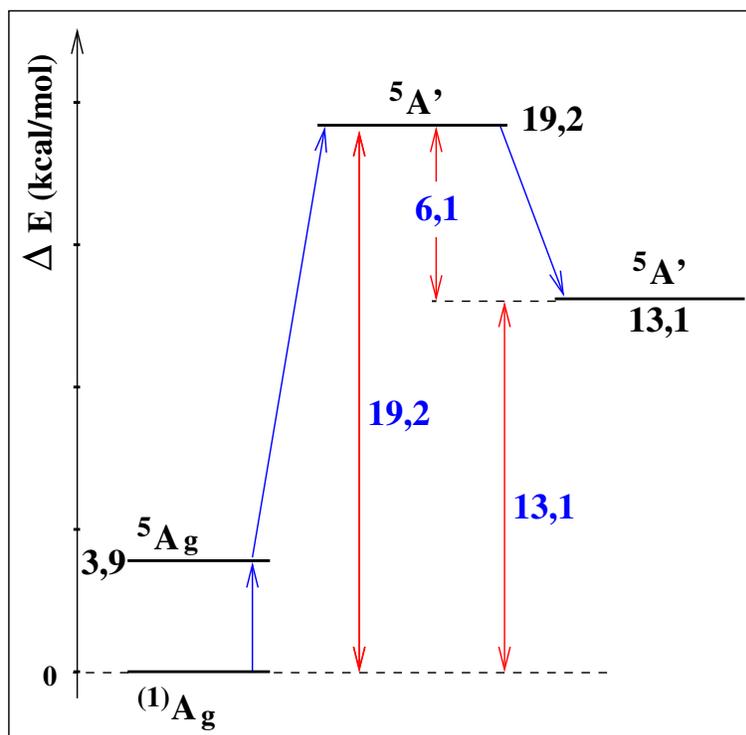


FIG. 3.24 – Aspect énergétique de la réaction d'isomérisation :  $Ni_2O_2(D_{2h}) \rightarrow Ni_2O_2(C_s)$ .

Nous constatons que :

- la réaction directe (sens (1)) est endothermique ( $\Delta E_r = +13,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et nécessite de surmonter une barrière de  $19,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ,
- la réaction inverse (sens (-1)) n'est réalisable que sous condition d'un apport énergétique de  $6,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

### 3.5.3 Analyse vibrationnelle de $M_2O_2$

Les déplacements atomiques à partir de leurs positions d'équilibre correspondant aux six fréquences calculées sont illustrés sur la figure 3.25.

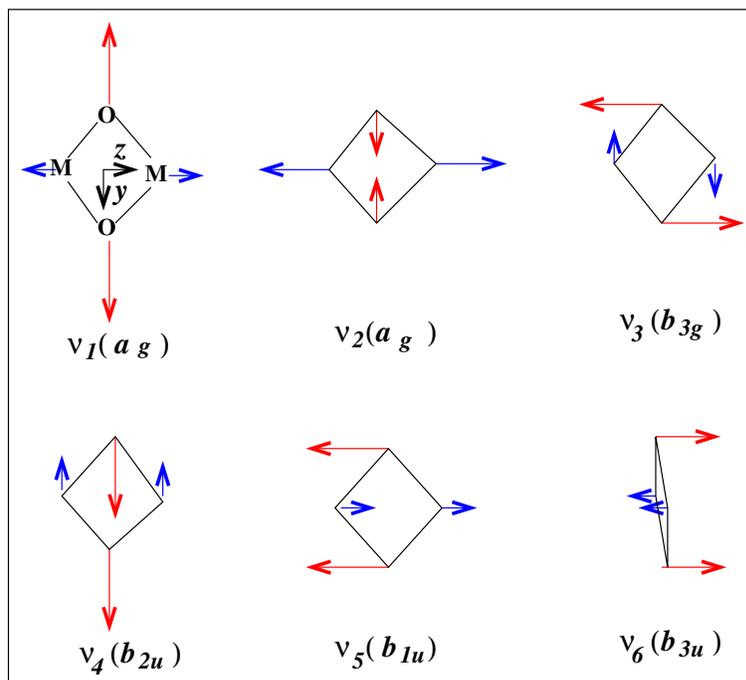


FIG. 3.25 – Représentation schématique des modes normaux de vibration attendus pour une molécule  $M_2O_2$  de symétrie  $D_{2h}$ .

Nous remarquons que ces déplacements représentent bien les modes normaux de vibration d'une molécule appartenant au groupe de symétrie  $D_{2h}$ . En d'autres termes, un mélange entre deux surfaces de potentiel ne se produit pas lors de mouvements de vibration. Ceci corrobore également la validité de notre approche théorique.

L'inspection du tableau 3.13 nous permet de donner les commentaires suivants :

- Pour les trois composés, les trois fréquences actives en IR ( $\nu_4$ ,  $\nu_5$  et  $\nu_6$ ) sont d'intensité suffisantes pour qu'on les suppose détectables expérimentalement.
- L'énergie du mode de pliage autour de l'axe métal-métal qui représente la rigidité de la molécule vis-à-vis du mouvement hors du plan varie de manière suivante :

| Mode             | $Cr_2O_2$        |                  |           | $Mn_2O_2$        |                 | $Fe_2O_2$        |           |
|------------------|------------------|------------------|-----------|------------------|-----------------|------------------|-----------|
|                  | ${}^{(1)}A_g$    | ${}^9A''$        | ${}^9A_g$ | ${}^{(1)}A_g$    | ${}^{11}B_{1u}$ | ${}^{(1)}A_g$    | ${}^9A_g$ |
|                  | $D_{2h}$         | $C_s$            | $D_{2h}$  | $D_{2h}$         | $D_{2h}$        | $D_{2h}$         | $D_{2h}$  |
| $\nu_1 (a_g)$    | 668              | 972              | 677       | 638              | 632             | 669              | 654       |
| Exp.             |                  | 984 <sup>a</sup> |           |                  |                 |                  |           |
| $\nu_2 (a_g)$    | 285              | 142              | 347       | 272              | 304             | 276              | 316       |
| $\nu_3 (b_{3g})$ | 477              | 208              | 470       | 366              | 376             | 402              | 404       |
| $\nu_4 (b_{2u})$ | 635(178)         | 841              | 625       | 602(183)         | 590             | 633(187)         | 616       |
| Exp.             | 628 <sup>a</sup> |                  |           | 601 <sup>b</sup> |                 | 660 <sup>c</sup> |           |
| $\nu_5 (b_{1u})$ | 614(557)         | 389              | 596       | 511(298)         | 529             | 521(194)         | 562       |
| $\nu_6 (b_{3u})$ | 172(55)          | 47               | 180       | 224(67)          | 224             | 202(73)          | 182       |
| $\nu_5/\nu_3$    | 1,29             |                  | 1,26      | 1,40             | 1,40            | 1,30             | 1,40      |

TAB. 3.13 – Analyse vibrationnelles de  $M_2O_2$ . Les fréquences sont en  $cm^{-1}$ . Entre parenthèses sont reportées les intensités IR (en  $km/mol$ ). (a) : Réf. [55], (b) : Réf. [56] et (c) : Réf. [57].

$$Cr_2O_2 < Fe_2O_2 < Mn_2O_2 < Ni_2O_2$$

- Les fréquences observées expérimentalement pour les deux formes de  $Cr_2O_2$  sont bien reproduites par notre calcul.
- Comme pour les dioxydes de nickel et de cuivre, la fréquence du mode  $\nu_5$  (actif en IR) est supérieure à celle de  $\nu_3$  (inactif en IR mais actif en Raman).
- Pour les trois composés, les fréquences calculées pour l'état de haut spin sont très proches de celles de l'état fondamental (singulet à couche ouverte de symétrie  $D_{2h}$ ). Par conséquent, comme pour le cas de  $Ni_2O_2$ , l'analyse vibrationnelle seule ne nous permet pas de discuter la structure électronique de l'état fondamental de ces composés antiferromagnétiques. Autrement dit, elle est nécessaire pour comparer les résultats théoriques aux fréquences expérimentales, mais elle n'est pas suffisante pour identifier l'état électronique de plus basse énergie.

### 3.5.4 Liaison chimique au sein de $M_2O_2$ ( ${}^1A_g$ )

L'analyse topologique de la liaison chimique dans ces composés antiferromagnétiques révèle les mêmes caractéristiques que pour le dioxyde de dinickel :

- Nous n'avons pas de bassin disynaptique entre deux centres métalliques.
- Il existe seulement deux bassins monosynaptiques de valence placés autour des deux atomes oxygènes. Nous observons donc un transfert de charge de  $1 e$  de la part de chaque atome métallique vers chaque atome d'oxygène, suggérant ainsi le schéma formel  $M_2(+II)O_2(-II)$  pour l'état singulet à couche ouverte ( $D_{2h}$ ) de ces composés.
- La projection  $ELF \rightarrow AIM$  montre une très faible contribution du métal ( $0,3 e$ ) dans la charge portée par chaque oxygène. Similaire au cas de  $Ni_2O_2$ , les quatre liaisons  $M - O$  sont fortement polaires.
- La densité de spin est essentiellement localisée sur les bassins de cœur des métaux avec des signes opposés :  $\alpha$  pour l'un et  $\beta$  pour l'autre.

Finalement, ce schéma de liaison est en accord avec l'analyse orbitale obtenue avec l'approche NBO. En effet, on peut voir sur la figure 3.26, les deux orbitales de liaison impliquant le même atome métallique. On constate que le poids des oxygènes dans ces deux orbitales est très important, ce qui dénote une liaison polaire.

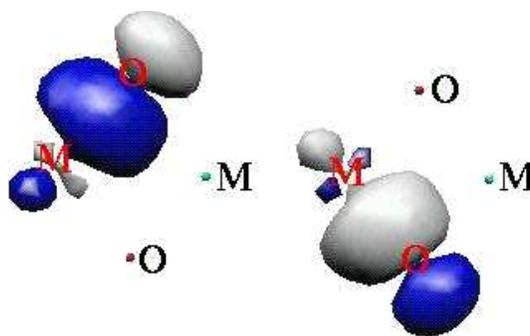


FIG. 3.26 – Liaisons  $M - O$  dans une molécule  $M_2O_2$  de symétrie  $D_{2h}$  ( ${}^1A_g$ ).

Au sein des trois composés dioxydes, les atomes métalliques ont les configurations suivantes :  $(4s)^{0,43}(3d)^{4,57}$ ,  $(4s)^{0,26}(3d)^{5,44}$  et  $(4s)^{0,34}(3d)^{6,48}$  respectivement pour  $Cr_2O_2$ ,  $Mn_2O_2$  et  $Fe_2O_2$ .

La charge nette de chaque centre métallique est alors respectivement de 1,0, 1,3 et 1,2  $e$ . L'analyse NBO montre clairement qu'il n'y a pas de liaison  $M - M$ , et que l'interaction de superéchange se réalise par l'intermédiaire des oxygènes à la suite de la formation de quatre liaisons  $M - O$  localisées de type  $\sigma$ , tel que :

$\sigma(M - O) = 0,93(sp^8)_O + 0,4(sd)_M$  avec une ionicité importante ( $0,93/0,4 = 2,3$ ) orientée vers l'oxygène.

La paire d'électrons de chaque liaison  $\sigma(M - O)$  est située à 86% sur l'atome d'oxygène et à 14% sur l'atome métallique. La contribution de l'oxygène se fait essentiellement par l'orbitale atomique  $2p$  et celle du métal par une orbitale hybride  $sd$ .

### 3.6 Réaction de $Cu_2 + O_2$

Le cas du dioxyde de dicuivre est un autre cas intéressant à cause de la présence de la couche  $d$  parfaitement remplie des deux centres métalliques. En plus, comme Ramírez-Solís et Daudey l'ont montré [59, 60] dans le cas du dichlorure de cuivre, la description correcte des composés comprenant du cuivre passe nécessairement par une l'inclusion des effets de corrélation statique et dynamique, d'une part et des effets relativistes en général et l'effet spin-orbite en particulier, d'autre part. Par ailleurs, il existe quelques données expérimentales pour le dioxyde de dicuivre qui ne sont pas, d'un point de vue théorique, totalement bien interprétées. L'étude de la structure électronique d'oxydes de cuivre,  $Cu_2O_x$   $x = 1 - 4$ , a fait récemment l'objet de deux publications dans la littérature scientifique : une étude mixte expérimentale/théorique par spectroscopie de photoélectron [61] et l'autre théorique utilisant la méthode DFT-B3LYP [62]. Nous pouvons résumer les points forts de ces travaux sur  $Cu_2O_2$  de manière suivante :

- L'étude par la spectroscopie de photoélectron, a permis de mesurer pour  $Cu_2O_2$  une affinité électronique adiabatique de 2,46  $eV$ . Une fréquence de vibration de  $630 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  a été mesurée pour le mode totalement symétrique, à partir du spectre de photodétachement de  $Cu_2O_2^-$  résolu vibrationnellement. Dans cette étude, Wang *et al.* ont également déterminé la structure électronique de ces oxydes en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP avec une base atomique tous électrons de qualité double  $\zeta$ . Ils suggèrent que l'état fondamental de la molécule, un singulet biradicalaire, a une structure géométrique plane appartenant

au groupe de symétrie  $D_{2h}$ .

- L'étude théorique effectuée par Yang *et al.* [62], en utilisant deux types de fonctionnelles GGA (BLYP et B3LYP) avec le pseudo-potentiel LanL2DZ, proposent l'état triplet de forme ouverte ( $C_s$ ,  $^3A''$ ) comme état fondamental de  $Cu_2O_2$ , au contraire de la conclusion tirée par la spectroscopie PES. L'excellent accord entre l'affinité électronique calculée (2,44 eV) et celle mesurée (2,46 eV) a été avancé comme argument principal par Yang *et al.* pour considérer l'état triplet quasi-linéaire comme état fondamental. Par ailleurs, ils trouvent que l'état singulet  $D_{2h}$  est de 0,02 eV moins stable que l'état triplet linéaire  $C_s$ . Dans cette structure, la densité de spin est distribuée d'une manière inégale entre les quatre atomes : Cu(central)=0,318, O(central)=0,430, Cu(terminal)=0,071 et O(terminal)=1,181.

Ces résultats contradictoires sont également en désaccord avec les conclusions d'un travail expérimental antérieur effectué par spectroscopie infrarouge en matrice d'argon [63]. Sur la base de substitutions isotopiques, l'effet de recuit et d'irradiation observés dans le spectre IR dans le domaine de fréquence Cu-O, Andrews *et al.* confirment que :

- aucun signe évident de la présence d'un isomère cyclique (singulet  $D_{2h}$ ) n'a été observé.
- deux raies observées à 1688 et 970  $cm^{-1}$  qui évoluent d'une manière corrélée entre elles lors d'un recuit ont été attribuées à une espèce pseudo-cyclique (une liaison O-Cu ouverte et un cycle triatomique CuCuO ayant un atome de cuivre ponté) possédant deux liaisons Cu-O non équivalentes. Le fait que chacun de ces deux pics donne naissance à un motif de quatre raies pour un mélange isotopique  $^{18}O_2 + ^{16}O^{18}O + ^{18}O_2$  conforte cette attribution.

La figure 3.27 résume les données de ces trois travaux.

### 3.6.1 Comment mettre d'accord l'analyse théorique avec l'expérience?

Pour mieux comprendre la formation de  $Cu_2O_2$  et ses propriétés structurales, énergétiques et spectroscopiques, nous allons maintenant présenter nos résultats obtenus selon la procédure établie au § 3.4.2.4.

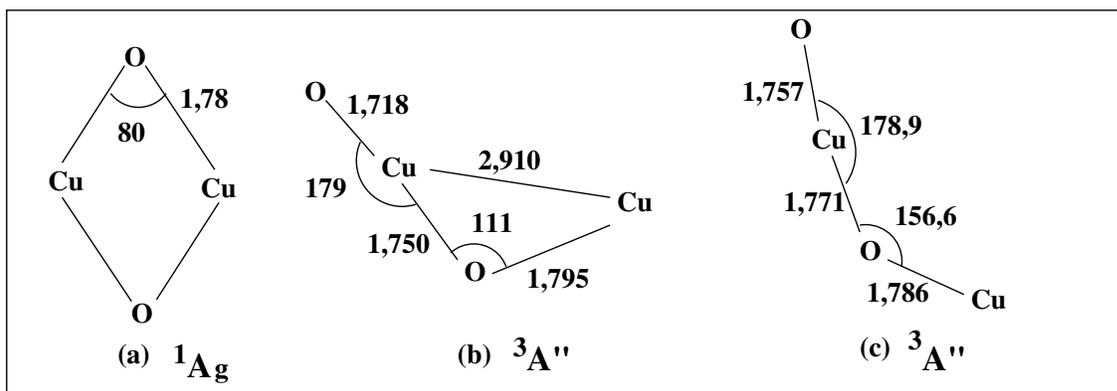


FIG. 3.27 – Trois structures pour l'état électronique fondamental : (a) structure rhombique de Réf. [61], (b) structure pseudo-cyclique de Réf. [63] et (c) structure quasi-linéaire de Réf. [62]. Les distances sont données en Å, et les angles en degré.

### 3.6.1.1 Singulet antiferromagnétique : contamination de spin

L'état singulet antiferromagnétique (de symétrie  $D_{2h}$ ) a été obtenu avec trois types de fonctionnelle non-locale : fonctionnelle méta-GGA (TPSS), fonctionnelle hybride incluant 20% de  $HF$  (B3LYP) et fonctionnelle hybride incluant 50% de  $HF$  (BH&HLYP). Nous avons ensuite étudié la décomposition de cet état en terme d'états de spin pur. La valeur moyenne de  $\langle S^2 \rangle$  pour cette fonction d'onde contaminée et sa décomposition sont regroupés dans le tableau 3.14.

L'analyse de ces résultats montre que l'état singulet antiferromagnétique est couplé avec l'état triplet. Comme nous pouvons le constater, les valeurs de contamination changent avec la fraction d'échange exact incluse dans la fonctionnelle hybride. L'état singulet pur est largement majoritaire avec B3LYP, alors qu'il est presque de même poids que l'état triplet avec BH&HLYP. On note que cette tendance est vraiment indépendante de la taille de la base atomique utilisée. Nous constatons également que pour la fonction d'onde de l'état antiferromagnétique, la valeur moyenne de  $\langle S^2 \rangle$  tend vers sa valeur attendue (c'est-à-dire  $S_{max} = 1$ ) lorsque la fraction d'échange exact augmente.

Ces observations nous permettent de considérer les résultats obtenus avec la fonctionnelle BH&HLYP plus réaliste que ceux de B3LYP.

| Méthode             | États contaminants de spin pur |         | $\langle S^2 \rangle$ |
|---------------------|--------------------------------|---------|-----------------------|
|                     | Singulet                       | Triplet |                       |
| B3LYP/TZVP          | 0,751                          | 0,249   | 0,500                 |
| B3LYP/6-311+G(2d)   | 0,748                          | 0,252   | 0,507                 |
| B3LYP/QZVPP         | 0,736                          | 0,264   | 0,530                 |
| BH&HLYP/TZVP        | 0,571                          | 0,429   | 0,868                 |
| BH&HLYP/6-311+G(2d) | 0,563                          | 0,437   | 0,883                 |
| TPSS/6-311+G(2d)    | 0,781                          | 0,219   | 0,439                 |

TAB. 3.14 – La contamination ( $\mathcal{A}_S(S')$ ) du singulet à couche ouverte en fonction des états de spin pure :  $\Psi_{U_{nr.,S}} = a_S(S)\Psi_S + a_S(S+1)\Psi_{S+1} + \dots + a_S(S_{max})\Psi_{S_{max}}$  d'où  $\mathcal{A}_S(S') = a_S^2(S')$ .

### 3.6.1.2 Étude énergétique : état fondamental de $Cu_2O_2$

Trois structures géométriques (rhombique, pseudo-cyclique et complètement ouverte) ont été optimisées avec deux fonctionnelles hybrides (B3LYP et BH&HLYP) et deux types de base atomique pour l'atome de cuivre (tous électrons TZVP et pseudo-potentiel SDD) TZVP pour l'atome d'oxygène. Nous avons trouvé que :

- les structures de multiplicité quintet sont beaucoup moins stables (d'environ  $40 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) que les états singulets et triplets,
- les formes complètement ouvertes convergent soit vers la structure pseudo-cyclique (minimum) soit vers la forme linéaire (point selle)
- seuls trois états électroniques sont en compétition : singulet rhombique antiferromagnétique, triplet rhombique ferromagnétique et triplet pseudo-cyclique. Environ  $10 \text{ kcal.mol}^{-1}$  au dessus de ces trois états est situé l'état singulet pseudo-cyclique excité.

Les niveaux énergétiques de  $Cu_2O_2$  illustrés sur la figure 3.28 montrent clairement que :

- Au niveau BH&HLYP, l'état triplet de symétrie  $C_s$  est bien l'état fondamental du dioxyde. L'effet relativiste (scalaire) introduit par le pseudo-potentiel SDD stabilise l'état  ${}^3A''$  par rapport à l'état  ${}^{(1)}A_g$  d'environ  $1,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .
- Au niveau B3LYP, l'état  ${}^3A''$  est légèrement moins stable que l'état  ${}^{(1)}A_g$  lorsqu'on utilise une base atomique tous électrons. L'inclusion de l'effet relativiste, soit par le pseudo-

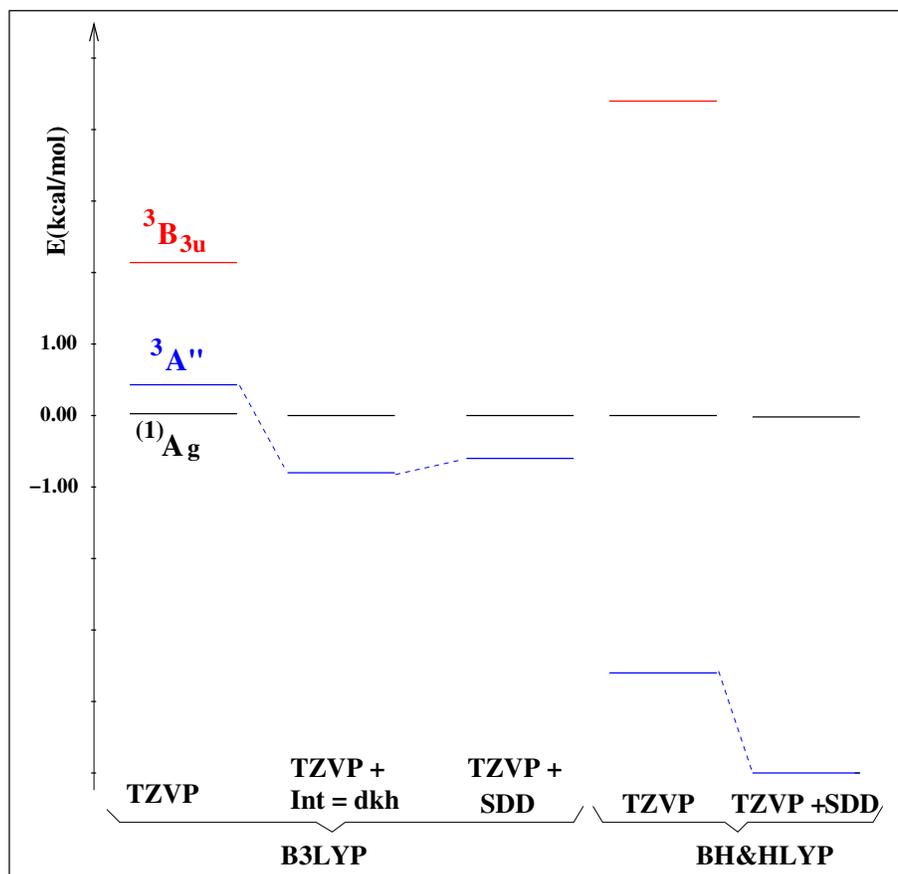


FIG. 3.28 – Niveaux énergétiques avec différentes méthodes.

potentiel SDD soit par la procédure Douglas-Kroll-Hess (Int=dkh) pour une base atomique tous électrons, inverse cette tendance et donne effectivement l'état  ${}^3A''$  comme état fondamental.

Par conséquent, l'état électronique fondamental du dioxyde de dicuivre est un état triplet de structure géométrique pseudo-cyclique ( ${}^3A''$ ). La valeur de l'angle  $\widehat{CuOCu}$  du cycle dépend effectivement de la base atomique utilisée pour l'atome s'oxygène. Elle est d'environ  $157^\circ$  avec B3LYP/LanL2DZ et  $118^\circ$  avec B3LYP/LanL2DZ(Cu)/TZVP(O).

3.6.1.3 Singularité de  $Cu_2O_2$ 

Il est intéressant de noter que la singularité du composé  $Cu_2O_2$  par rapport aux autres dioxydes étudiés précédemment ( $M_2O_2$  avec  $M = Cr, Mn, Fe$  et  $Ni$ ) réside dans la position énergétique de l'état haut-spin de symétrie  $C_s$  vis-à-vis des deux états bas- et haut-spin de symétrie  $D_{2h}$  (antiferromagnétique et ferromagnétique).

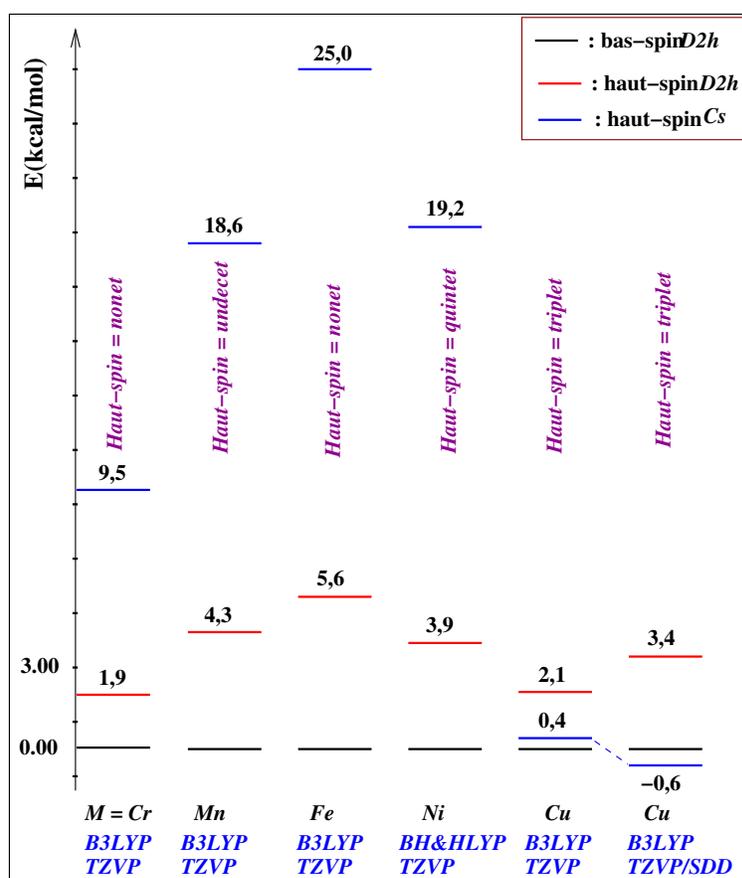


FIG. 3.29 – Comparaison énergétique entre les trois états les plus bas pour différents dioxydes étudiés.

Comme l'illustre clairement la figure 3.29, parmi les dioxydes étudiés ici seul pour le dioxyde de dicuivre l'état triplet  $C_s$  est placé entre les états haut-spin et bas-spin dans la symétrie  $D_{2h}$ . Pour les autres composés, cet état est hors compétition directe du couple BS-HS. Ceci est la

conséquence directe de la faiblesse de l'interaction antiferromagnétique dans  $Cu_2O_2$ .

### 3.6.1.4 Étude du spectre de photoélectrons de $Cu_2O_2$

Le spectre de photodétachement électronique observé expérimentalement par l'équipe de Wang [61] nous apporte deux informations importantes : l'affinité électronique de  $Cu_2O_2$  (2,46 eV) et une fréquence de vibration ( $630 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ ). En partant du fait que, lors du processus de photodétachement, la symétrie de la molécule est conservée et que ce processus est presque instantané par rapport au processus de conversion électronique interne, nous avons déterminé l'état fondamental de  $Cu_2O_2^-$  afin de redéterminer la structure de l'état fondamental de  $Cu_2O_2$ . Pour cela, nous avons optimisé deux structures géométriques (de symétries  $D_{2h}$  et  $C_s$ ) pour deux multiplets (quartet et doublet). L'état quartet est un état excité pour les deux géométries et l'état fondamental de  $Cu_2O_2^-$  est en effet un état doublet de symétrie  $C_s$ .

| Structure           | B3LYP/TZVPP | CCSD(T)/TZVP |
|---------------------|-------------|--------------|
| $^2A'' (C_s)$       | 0,0         | 0,0          |
| $^2B_{2u} (D_{2h})$ | +5,9        | +6,0         |

TAB. 3.15 – Écart énergétique (en kcal.mol<sup>-1</sup>) entre  $^2B_{2u}$  et  $^2A''$  de l'anion  $Cu_2O_2^-$ .

L'état  $^2A''$  est de configuration  $(10a'')^2(28a')^\uparrow$ . Le détachement d'un électron conduit soit à l'état singulet  $^1A''$ , soit à l'état triplet  $^3A''$ . Comme nous l'avons déjà montré, l'état  $^3A''$  est plus stable que l'état  $^1A''$ . L'affinité électronique calculée pour la transformation  $^2A'' \rightarrow ^3A'' + e$  est en excellent accord avec la valeur expérimentale (2,4 vs. 2,46 eV).

Pour l'état fondamental de  $Cu_2O_2$  ( $^3A''$ ), les fréquences vibrationnelles calculées sont : 53(5), 147(29), 158(9), 499(18), 641(13) et 773  $\text{cm}^{-1}$  (74 km/mol). Parmi les six fréquences, seules trois (499, 641 et 773  $\text{cm}^{-1}$ ) sont des bons candidats pour être comparées à la fréquence observée dans l'expérience de photoélectron ( $630 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ ). En l'absence de symétrie élevée, seule la fréquence calculée pour le mode correspondant le mieux au changement géométrique lors de processus de détachement peut être détectée dans l'expérience de photoélectron. Afin de déterminer le mode vibrationnel dont les vecteurs de déplacement reproduiraient les changements géométriques entre l'anion et la molécule neutre, nous présentons les trois modes de haute fréquence sur la figure 3.30.

On constate bien que les vecteurs propres correspondant au mode normal de fréquence  $640\text{ cm}^{-1}$  sont cohérents avec les modifications structurales lors de la transformation  $Cu_2O_2^- \rightarrow Cu_2O_2$ , et que la fréquence prédite est très proche de la fréquence observée ( $630 \pm 30\text{ cm}^{-1}$ ).

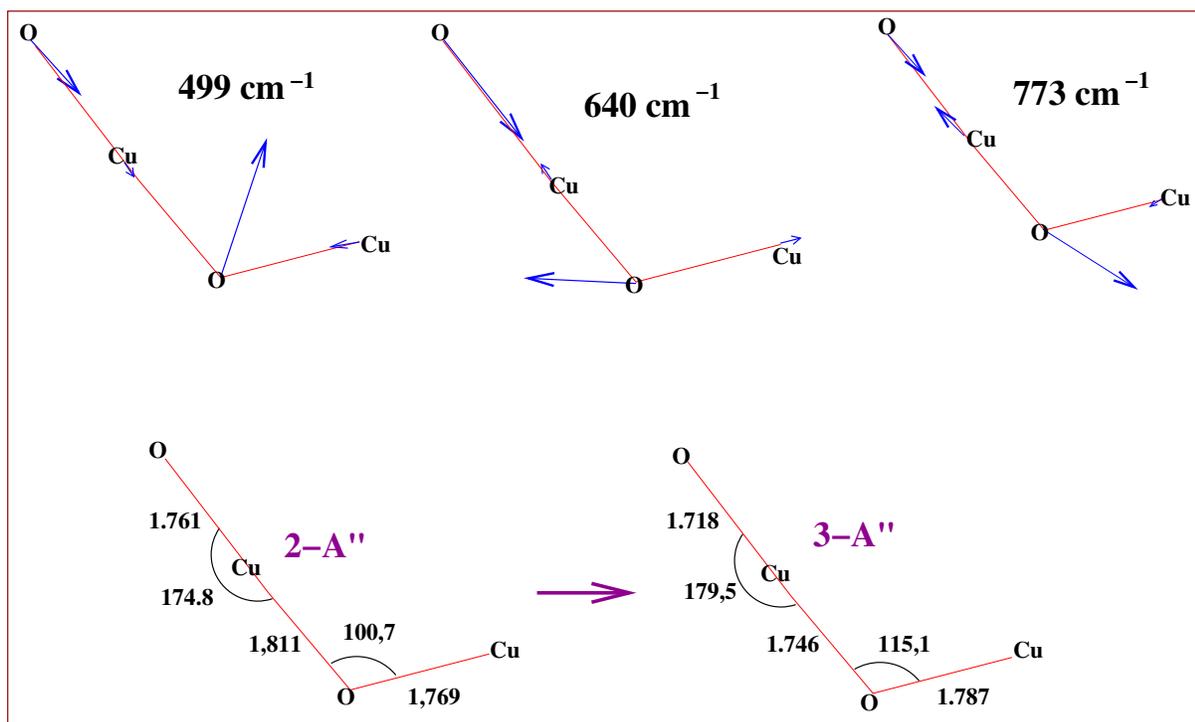
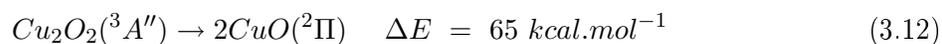
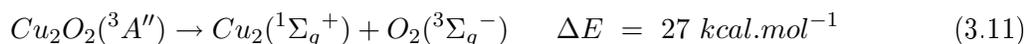


FIG. 3.30 – Première rangée : vecteurs de déplacement lors de trois modes de vibration de haute fréquence dans le dioxyde neutre. Deuxième rangée : les paramètres géométriques des structures optimisées de l'anion (à gauche) et du dioxyde neutre (à droite).

Par conséquent, l'ensemble de ces considérations indique que le dioxyde de dicuivre a pour état fondamental l'état triplet pseudo-cyclique ( $^3A''$ ). Les différentes données énergétiques prédites sont les suivantes :





Cependant, on note que les énergies des premiers états électroniques excités ( $^1A_g$  et  $^3B_{3u}$ ) sont très légèrement au dessus de celle de l'état fondamental ( $^3A''$ ) et que la barrière énergétique de cette réaction d'isomérisation est facilement surmontable (voir la figure 3.31). C'est pourquoi nous pensons que l'isomère rhombique pourrait être un état métastable expérimentalement observable soit dans une expérience en matrice froide (spectroscopie infrarouge) soit en phase gazeuse (spectroscopie de photoélectrons).

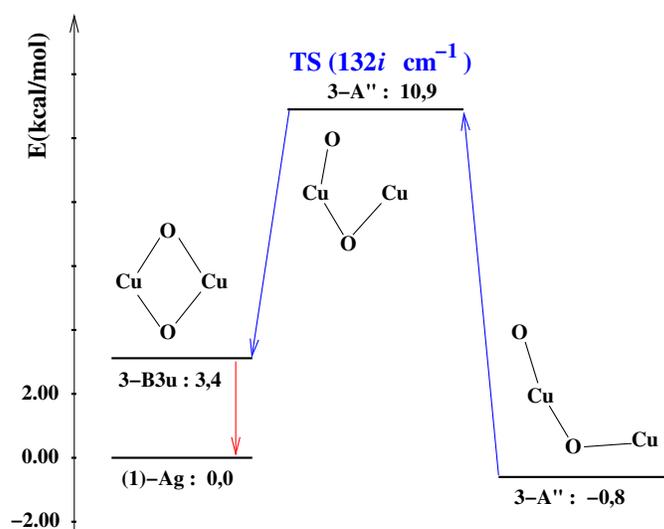


FIG. 3.31 – Chemin réactionnel de la transformation  $Cu_2O_2(^1A_g) \rightarrow Cu_2O_2(^3B_{3u}) \rightarrow Cu_2O_2(^3A'')$  obtenu au niveau  $B3LYP/TZVP(Int=dkh)$ . L'état de transition a été optimisé sans correction relativiste.

### 3.6.2 Analyse topologique de la liaison chimique

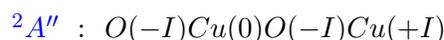
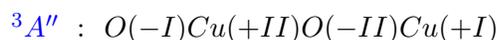
Les bassins ELF des deux composés  $Cu_2O_2$  et  $Cu_2O_2^-$  dans leurs états électroniques sont reportés sur la figure 3.32.

Nous constatons que :

- La majorité de la densité intégrée de spin est localisée sur l'atome d'oxygène terminal dans

les deux structures. Autrement dit, l'unité CuO qui met son atome de cuivre en interaction avec l'autre unité CuO est porteuse d'électrons non appariés.

- Dans le dioxyde neutre de dicuivre, la charge nette de l'unité porteuse des électrons célibataires est de  $+0,7 e$ . Nous pouvons en déduire que ce composé est formé de deux monoxyde de cuivre en interaction dont la représentation formelle est :  $(OCu)^+(OCu)^-$ . Alors que dans  $Cu_2O_2^-$ , nous avons :  $(OCu)^{-1}(OCu)^0$ .
- On note que les bassins de valence localisés autour de deux oxygènes sont plutôt des bassins monosynaptiques dont la population provient principalement des oxygènes avec une faible contribution du cuivre ( $\approx 0,3 e$ ). Ceci montre que les liaisons Cu-O sont très polaires vers l'atome le plus électronégatif (oxygène).
- L'étude de la covariance entre les bassins de valence nous permet de proposer les degrés d'oxydation formels suivants :



Pour mieux comprendre la structure géométrique de  $Cu_2O_2$  (forme pseudo-cyclique), il est intéressant d'étudier la description topologique de  $CuO(^2\Pi)$  isolé.

Comme l'illustrent les bassins topologiques, le monoxyde de cuivre possède trois bassins de valence : un bassin de valence de forme circulaire attaché au cœur de Cu ( $V(Cu)=0,4 e$ ) et deux bassins de valence autour de l'atome d'oxygène dont la population globale est de  $6,9 e$ . Trois points importants se dégagent de cette analyse :

- La liaison Cu-O est une liaison très polaire dans le monoxyde de cuivre.
- L'électron célibataire est essentiellement porté par l'atome d'oxygène ( $\langle S_{zV(O)} \rangle = 0,4$ ), ce qui indique que le site réactif de CuO est l'un des deux bassins de valence  $V(O)$ .
- Étant donné l'angle  $V(O)\widehat{C(O)}C(Cu) = 105^\circ$ , l'interaction d'un autre atome (M) avec l'un de  $V(O)$  conduirait à une liaison coudée tel que  $\widehat{MOCu} \approx 105^\circ$ . Alors que l'interaction avec Cu devrait donner  $\widehat{MCuO} \approx 180^\circ$  à cause de symétrie cylindrique de  $V(Cu)$ .

Comme le montre la figure 3.34, les deux angles ( $\widehat{OCuO} \approx 179,5^\circ$  et  $\widehat{CuOCu} \approx 115,1^\circ$ ) confortent l'analyse précédente. La distance  $r(O - Cu) = 1,718 \text{ \AA}$  dans le partenaire CuO ayant

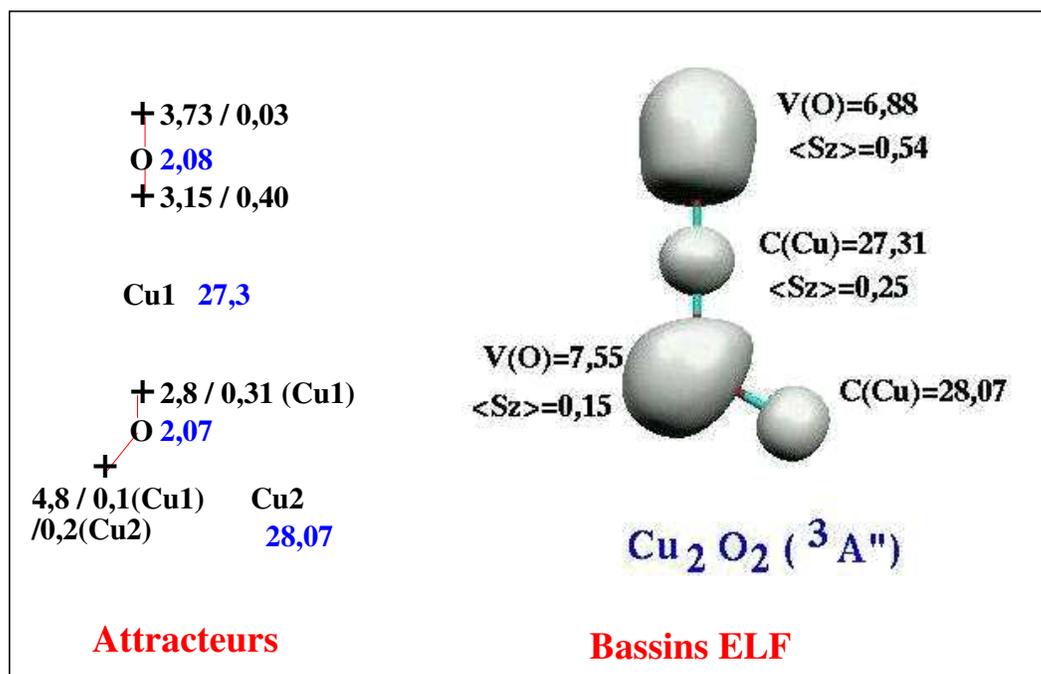


FIG. 3.32 – *Attracteurs et populations de bassins ELF (en e) de l'état fondamental de  $Cu_2O_2$ .*

O comme atome terminal est de  $0,042 \text{ \AA}$  plus courte que celle de CuO isolé, alors que la distance Cu-O du deuxième partenaire ( $r(O - Cu) = 1,787 \text{ \AA}$ ) présente un allongement de  $0,017 \text{ \AA}$  par rapport au monoxyde de cuivre. Ces changements géométriques peuvent être rationalisés en terme de réorganisation de charge au sein de  $Cu_2O_2$  lors de sa formation. En effet, le transfert d'un électron (formellement) du premier CuO vers le second CuO cause un rétrécissement et un allongement de  $r(Cu-O)$  de CuO (avec O terminal) et de CuO (avec Cu terminal), respectivement. Il existe néanmoins une différence importante entre la nature de la liaison dans les deux composés  $CuO$  et  $Cu_2O_2$ . Dans le monoxyde de cuivre il n'y a pas d'attracteur représentant un bassin de valence disynaptique, alors que entre O-terminal et Cu-central d'une part et entre Cu-central et O-central d'autre part nous avons un attracteur indiquant l'existence d'un bassin disynaptique entre chacun des deux couples dans  $Cu_2O_2$ . La contribution de Cu dans la population de ces bassins disynaptiques étant bien petite par rapport à la fraction apportée par l'oxygène, ceci montre que ces bassins disynaptiques représentent une liaison dative entre l'oxygène et Cu.

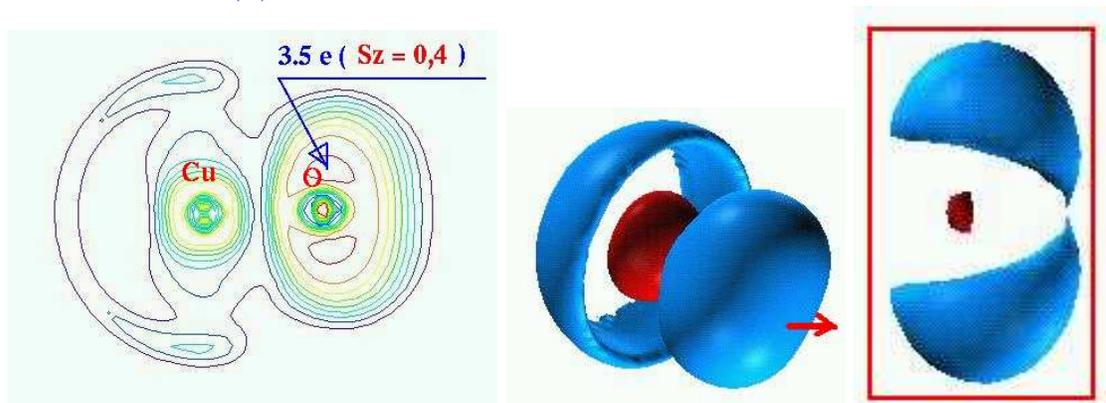
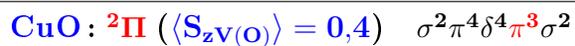


FIG. 3.33 – Bassins topologiques de  $\text{CuO}$  ( ${}^2\Pi$ ).

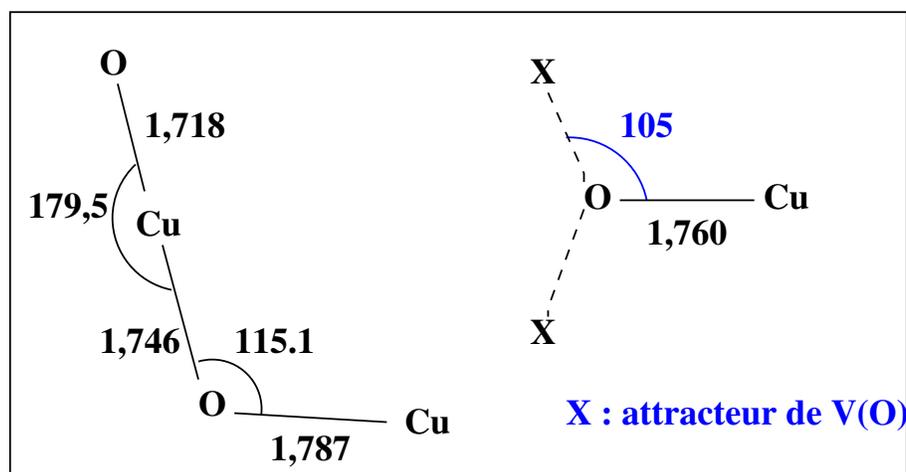


FIG. 3.34 – Structures géométriques de  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  ( ${}^3A''$ ) et  $\text{CuO}$  ( ${}^2\Pi$ ).

Par ailleurs, selon la population électronique des bassins dans  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ , on peut considérer le dioxyde de dicuivre comme  $(\text{OCuO})^-$  en interaction électrostatique avec  $\text{Cu}^+$  (l'atome de cuivre terminal) (voir figure 3.35).

Dans ce cas, la géométrie du partenaire  $(\text{OCuO})^-$  dans  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  est très similaire à celle de

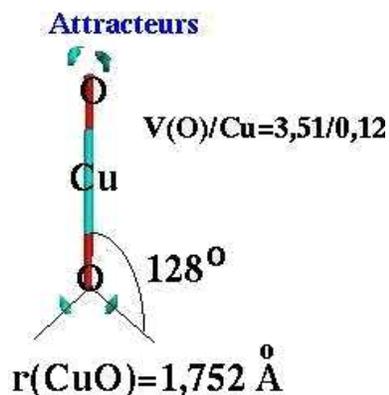


FIG. 3.35 – Bassins de valence dans  $(OCuO)^-$  (état singulet).

$(OCuO)^-$  isolé. L'angle entre Cu, O et l'un des attracteurs de bassin de valence de O ( $\widehat{CuOX} = 128^\circ$ ) dans  $(OCuO)^-$  isolé est également très proche de l'angle Cu(ponté)-O(ponté)-Cu(terminal) dans  $Cu_2O_2$  ( $\widehat{CuOCu} \approx 115,1^\circ$ ).

En résumé, bien que les propriétés géométriques du dioxyde de dicuivre soient expliquées en le considérant soit comme  $(OCu)^+(OCu)^-$  ou bien comme  $(OCuO)^-Cu^+$ , la distribution de charge et la nature de la liaison CuO au sein de  $Cu_2O_2$  montrent tout de même quelques différences par rapports aux partenaires isolés.

### 3.7 Le dioxyde de dicobalt $Co_2O_2$ : un problème non résolu

Le composé  $Co_2O_2$  a fait l'objet de peu d'études expérimentales. Chertihin *et al.* [64], dans le cadre de l'étude en matrice d'argon des produits de réaction du cobalt gazeux — obtenu par ablation laser — avec l'oxygène, en ont identifié la structure rhombique  $D_{2h}$ , ainsi que les fréquences de deux modes de vibration à  $685,2$  et  $469,6 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux modes ont été observés en matrice de néon à  $684,1$  et  $467,1 \text{ cm}^{-1}$  par Danset *et al.* [31]. Ces derniers ont effectué une étude vibrationnelle plus complète. Les trois modes de vibration actifs en infrarouge ont tous été observés (à  $684,5$  ;  $467,1$  et  $293,4 \text{ cm}^{-1}$ ) et les modes inactifs ont été déterminés indirectement à l'aide des effets isotopiques et des bandes de combinaison (à  $708$ ,  $183$  et  $460 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ). À l'aide de calculs et déductions semi-empiriques, ils ont proposé une structure pour laquelle les liaisons

Co–O font  $1,765 \pm 0,01$  Å et les angles  $\widehat{\text{CoOCo}}$  font  $87 \pm 5^\circ$ .

Chertihin *et al.* [64] ont également complété leurs travaux expérimentaux par une étude DFT avec la fonctionnelle BPW91. Les calculs des états  ${}^7A_u$ ,  ${}^5B_{3u}$  et  ${}^5B_{1g}$  ont été reportés avec l'état septet plus bas de  $7 \text{ kcal.mol}^{-1}$  que l'état  ${}^5B_{3u}$  et plus bas de  $27 \text{ kcal.mol}^{-1}$  de  ${}^5B_{1g}$ . La comparaison des fréquences calculées pour ces états avec celles mesurées n'est pas convaincante. Cela dit, aucun singulet n'a été calculé dans cette étude.

### 3.7.1 Calculs MCSCF et MRCI.

Les premiers calculs que nous avons fait sur ce système étaient des calculs DFT sans briser la symétrie. L'ordre énergétique ainsi que les fréquences harmoniques calculées était aussi peu concluantes que ceux calculés dans les travaux de Chertihin *et al.* [64]. Nous avons rencontré des difficultés à faire converger les états singlets. Concernant l'état fondamental prédit, il dépendait de la fonctionnelle utilisée. Avec les fonctionnelles GGA (purement DFT) nous obtenions un état  ${}^5B_{1u}$  alors qu'avec les fonctionnelles hybrides l'état  ${}^7A_u$  était le plus bas. Cette sensibilité à la méthode de calcul se retrouvait également entre CCSD et CCSD(T). En effet, l'inclusion des triple-excitations par méthode perturbative faisait que l'on passait d'un état fondamental  ${}^3B_{1u}$  (en CCSD) à un état  ${}^7B_{1u}$  (en CCSD(T)). On notera que le singulet le plus bas trouvé par les méthodes Coupled-Cluster présentait une valeur de  $\mathcal{T}_1$  d'environ 0,08. Comme ses analogues,  $M_2O_2$  présente donc un caractère multiréférence important.

| État électronique | Énergie |
|-------------------|---------|
| ${}^1A_g$         | 0.00    |
| ${}^3B_{1u}$      | 0.24    |
| ${}^5A_g$         | 0.66    |
| ${}^7B_{1u}$      | 1.16    |
| ${}^1B_{2g}$      | 2.50    |
| ${}^1B_{3u}$      | 2.60    |

TAB. 3.16 – Énergies (en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) des 6 premiers états électroniques de  $\text{Co}_2\text{O}_2$  calculés en MCSCF avec 16 électrons dans 11 orbitales actives.

Avant d'établir la procédure pour le calcul et l'interprétation des états singulets à symétrie brisée, nous avons tenté de décrire la structure électronique de  $Co_2O_2$  à l'aide de calculs multiréférences. Nous avons réalisé plusieurs séries de calculs avec des bases et des espaces actifs différents dans le but d'étudier leur effets sur l'ordre énergétique des états, et établir un protocole de calcul (base et taille d'espace actif) suffisamment performant, mais qui demande des ressources réalistes compte tenu de nos calculateurs. Nous avons choisi un espace actif de 16 électrons dans 11 orbitales, et la base atomique 6-311+G(2d) pour les atomes d'oxygène, et celle de Wachters [65] pour les atomes de Co. A ce niveau, nous avons pu calculer les structures et les fréquences de vibration harmoniques dans des temps raisonnables.

Le tableau 3.16, montre les énergies des six premiers états électroniques calculés en MCSCF. L'état fondamental est un singulet  $^1A_g$ . Les premiers états excités sont très bas en énergie puisque les 5 états excités répertoriés dans le tableau sont à moins de 3  $kcal.mol^{-1}$ . De plus, dans un intervalle énergétique d'un peu plus d'1  $kcal.mol^{-1}$  on trouve quatre états de multiplicités de spin différentes. Le singulet est également caractérisé par un nombre exceptionnellement grand de configurations avec de faibles poids, mais aucune n'est dominante. A titre indicatif, les configurations dont le poids (en valeur absolu) est supérieur à 0,05 sont au nombre de 44 et le coefficient le plus grand est de -0,2895551.

Les paramètres structuraux de l'état singulet sont assez éloignés des prédictions semi-empiriques de Danset *et al.* [31] (*cf.* tableau 3.17).

| Paramètre                | distance Co-O | $\widehat{CoOCO}$ |
|--------------------------|---------------|-------------------|
| calculé pour $^1A_g$     | 1,849 Å       | 81,9°             |
| prédiction semiempirique | 1,765 ± 0,01Å | 87 ± 5°           |

TAB. 3.17 – *Données structurales de l'état singulet et comparaison avec les prédictions semiempiriques.*

Les fréquences harmoniques fondamentales calculées sont rassemblées dans le tableau 3.18. L'écart entre les valeurs calculées et les observations expérimentales est variable mais dans l'ensemble très grand. Il faut noter qu'aucun des états excités calculés avec cette méthode ne montre de meilleurs résultats.

La méthode MCSCF, si elle est bien utilisée, c'est-à-dire avec une base et un espace actif assez

| modes propres    | fréquences | fréquences                  |
|------------------|------------|-----------------------------|
|                  | calculés   | expérimentales <sup>a</sup> |
| $(\nu_1) A_g$    | 690,04     | $708 \pm 5$                 |
| $(\nu_2) A_g$    | 310,35     | $183 \pm 5$                 |
| $(\nu_3) B_{3g}$ | 560,03     | $460 \pm 5$                 |
| $(\nu_4) B_{2u}$ | 654,87     | 684,5                       |
| $(\nu_5) B_{1u}$ | 603,42     | 466,5                       |
| $(\nu_6) B_{3u}$ | 308,69     | 293,4                       |

TAB. 3.18 – Comparaison entre les fréquences calculées pour l'état fondamental en MCSCF/Wachters (16/11), et les données expérimentales.

<sup>a</sup>Obtenues en matrice d'argon [31]. Les fréquences des trois modes de symétrie *gerade*, inactifs sont des estimations indirectes.

grand, permet de décrire des états électroniques multiconfigurationnels, et tient donc compte de la corrélation non-dynamique. Pour avoir une description complète de la corrélation, on réalise un calcul MRCI, ce qui, à l'aide de simples et doubles excitations ajoute l'effet de corrélation dynamique. Parmi les essais avec des espaces actifs et des bases différentes, nous avons observé que le calcul d'IC sur nos états référence induisait des variations d'énergie très grandes. Ces variations, correspondant à l'énergie de corrélation dynamique pour chaque état, sont notamment très grandes par rapport à la différence moyenne d'un état à l'autre. L'ordre énergétique peut donc être grandement bouleversé. Le tableau 3.19 contient les énergies calculées avec un espace actif de 26 électrons dans 16 orbitales et la base de Wachters, au niveau MCSCF et MRCI. On peut donc y voir l'effet de la corrélation dynamique sur ce système.

De ces calculs on peut retenir trois points :

- La corrélation dynamique est très importante dans ce système. Elle est, en tout cas, très grande par rapport à la différence d'énergie moyenne entre les niveaux électroniques.
- Elle induit des inversions dans l'ordre des états électroniques. Le plus frappant est la position de l'état  ${}^3B_{1u}$  dont l'énergie de corrélation dynamique n'est pas aussi importante que les autres.

– Les fréquences harmoniques calculées pour l'état  $^1A_g$  sont assez éloignées des observations.

On a donc un nombre d'états excités très grand dans une étroite fenêtre énergétique, et des effets de méthodes très importants, notamment la corrélation dynamique. Nous n'avons pas montré ici les effets de la taille de l'espace actif et de la symétrie des orbitales actives ainsi que l'effet de base mais, là encore l'écart énergétique très faible entre états fait qu'ils peuvent induire des inversions. Il est donc délicat de prédire un état fondamental avec certitude.

On ne peut donc pas tirer de conclusions fiables pour ce système. La taille de la base et de l'espace actif en sont les raisons principales et nous étions déjà à la limite des possibilités de nos calculateurs.

| état       | MCSCF          | MRCI           | état       | MCSCF          | MRCI           |
|------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|
| $^1A_g$    | -2912.30558839 | -2912.97043423 | $^1A_g$    | -2912.30558839 | -2912.97043423 |
| $^3B_{1u}$ | -2912.30417905 | -2912.85347768 | $^1B_{2g}$ | -2912.30222399 | -2912.96786469 |
| $^7B_{1u}$ | -2912.30389372 | -2912.96684235 | $^1B_{3u}$ | -2912.30202945 | -2912.96764728 |
| $^5A_g$    | -2912.30342421 | -2912.85187242 | $^3B_{3u}$ | -2912.30181891 | -2912.96718351 |
| $^1B_{2g}$ | -2912.30222399 | -2912.96786469 | $^3B_{2g}$ | -2912.30168210 | -2912.96697051 |
| $^1B_{3u}$ | -2912.30202945 | -2912.96764728 | $^7B_{1u}$ | -2912.30389372 | -2912.96684235 |
| $^3B_{3u}$ | -2912.30181891 | -2912.96718351 | $^5B_{3u}$ | -2912.30106797 | -2912.96576418 |
| $^3B_{2g}$ | -2912.30168210 | -2912.96697051 | $^5B_{2g}$ | -2912.30075636 | -2912.96505207 |
| $^5B_{3u}$ | -2912.30106797 | -2912.96576418 | $^7B_{3u}$ | -2912.30013331 | -2912.96435712 |
| $^5B_{2g}$ | -2912.30075636 | -2912.96505207 | $^7B_{2g}$ | -2912.30033473 | -2912.96427709 |
| $^7B_{2g}$ | -2912.30033473 | -2912.96427709 | $^1A_u$    | -2912.29883642 | -2912.96317954 |
| $^7B_{3u}$ | -2912.30013331 | -2912.96435712 | $^1B_{1g}$ | -2912.29846364 | -2912.96249265 |
| $^1A_u$    | -2912.29883642 | -2912.96317954 | $^7A_u$    | -2912.29828251 | -2912.96184603 |
| $^1B_{1g}$ | -2912.29846364 | -2912.96249265 | $^7B_{3g}$ | -2912.29577683 | -2912.96037747 |
| $^7A_u$    | -2912.29828251 | -2912.96184603 | $^7B_{2u}$ | -2912.29553260 | -2912.96020695 |
| $^7B_{1g}$ | -2912.29713393 | -2912.95969849 | $^7B_{1g}$ | -2912.29713393 | -2912.95969849 |
| $^1B_{2u}$ | -2912.29655900 | —              | $^1B_{1u}$ | -2912.27643942 | -2912.94275546 |
| $^1B_{3g}$ | -2912.29655070 | —              | $^3A_g$    | -2912.27635991 | -2912.94253348 |
| $^3B_{2u}$ | -2912.29628789 | —              | $^5B_{1u}$ | -2912.27620485 | -2912.94204343 |
| $^5B_{3g}$ | -2912.29588551 | —              | $^7A_g$    | -2912.27600359 | -2912.94127514 |
| $^7B_{3g}$ | -2912.29577683 | -2912.96037747 | $^3B_{3g}$ | -2912.24260737 | -2912.88172782 |
| $^7B_{2u}$ | -2912.29553260 | -2912.96020695 | $^5B_{2u}$ | -2912.24150676 | -2912.88005641 |
| $^1B_{1u}$ | -2912.27643942 | -2912.94275546 | $^3A_u$    | -2912.24274365 | -2912.87575277 |
| $^3A_g$    | -2912.27635991 | -2912.94253348 | $^5A_u$    | -2912.24291634 | -2912.87558354 |
| $^5B_{1u}$ | -2912.27620485 | -2912.94204343 | $^5B_{1g}$ | -2912.24228939 | -2912.87545551 |
| $^7A_g$    | -2912.27600359 | -2912.94127514 | $^3B_{1u}$ | -2912.24304887 | —              |
| $^3B_{1g}$ | -2912.24304887 | —              | $^5A_g$    | -2912.30342421 | -2912.85187242 |
| $^5A_u$    | -2912.24291634 | -2912.87558354 | $^1B_{2u}$ | -2912.29655900 | —              |
| $^3A_u$    | -2912.24274365 | -2912.87575277 | $^1B_{3g}$ | -2912.29655070 | —              |
| $^3B_{3g}$ | -2912.24260737 | -2912.88172782 | $^3B_{1g}$ | -2912.24304887 | —              |
| $^5B_{1g}$ | -2912.24228939 | -2912.87545551 | $^3B_{2u}$ | -2912.29628789 | —              |
| $^5B_{2u}$ | -2912.24150676 | -2912.88005641 | $^5B_{3g}$ | -2912.29588551 | —              |

TAB. 3.19 – Énergies calculées pour  $Co_2O_2$  (espace actif de 16 orbitales avec 26 électrons). Classement des états suivant l'énergie MCSCF à gauche, suivant l'énergie MRCI à droite.

### 3.7.2 calculs DFT-Broken Symmetry.

#### 3.7.2.1 Structure électronique

1. L'optimisation de  $Co_2O_2$  (géométrie rhombique) pour différents multiplets, au niveau **CCSD(T)/TZVP**, donne l'ordre énergétique suivant :  ${}^7B_{1u}$  ( $0,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) <  ${}^5B_{3u}$  ( $15,1$ ) <  ${}^3B_{1u}$  ( $51,5$ ) <  ${}^1A_g$  ( $40,3$ ). L'état singulet est un état à couche fermée. Pour estimer la position de l'état singulet antiferromagnétique, nous l'avons cherché au niveau **UCCSD/TZVP** pour lequel l'indicateur  $\mathcal{T}_1$  est accessible. Nos résultats sont reportés sur la figure 3.36.

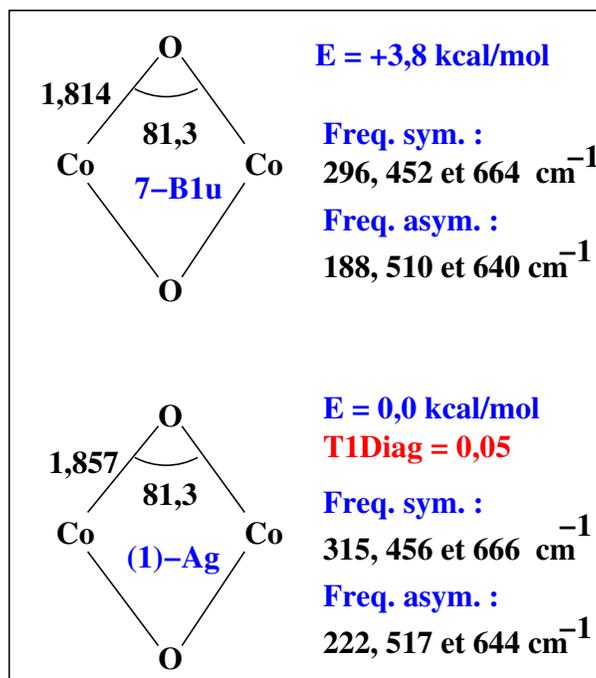


FIG. 3.36 – *Propriétés spectroscopiques du couple singulets antiferromagnétique-septet ferromagnétique.*

On note que l'état singulet antiferromagnétique (AF) n'est pas un état de spin pur, mais contaminé ( $\langle S^2 \rangle = 3,019$ ) par les états triplet, quintet et septet dont les contaminations sont respectivement de : 0,449, 0,250 et 0,051.

Le coefficient non nul de l'état du plus haut spin indique que l'état singulet AF est couplé avec l'état septet. Ceci est également en accord avec la valeur moyenne de  $\langle S^2 \rangle$  qui est égale à  $S_{max} = 3$ .

2. Les résultats obtenus avec des fonctionnelles hybrides **UB3LYP/TZVP** et **UBH&HLYP/TZVP** sont cohérents avec ceux de CCSD(T)/TZVP. Nous présentons nos résultats sur la figure 3.37.

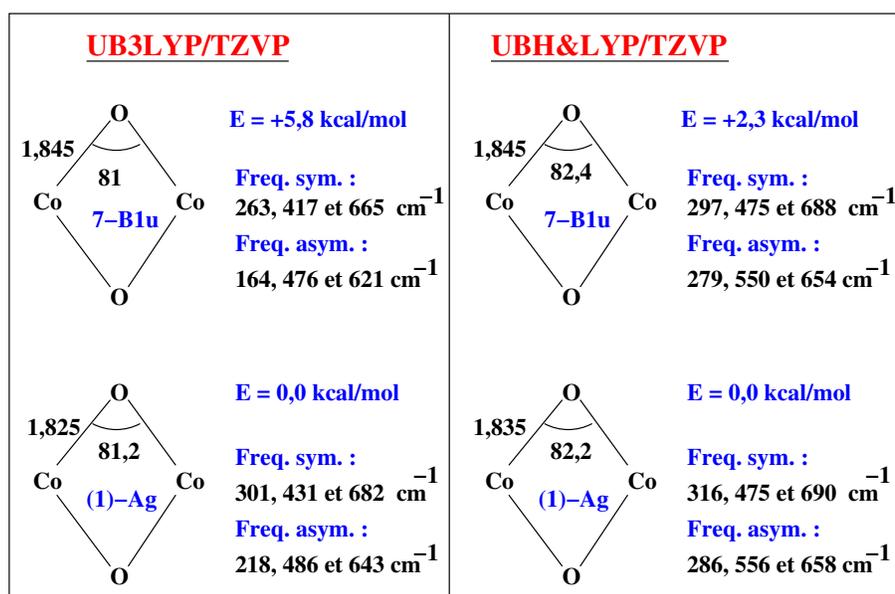


FIG. 3.37 – Propriétés spectroscopiques de couple singulets antiferromagnétique-septet ferromagnétique.

L'état singulet antiferromagnétique est une combinaison linéaire d'états de haut-spin :

$$\text{B3LYP} : \Psi_{(1)A_g} = 0,52\Psi_{1A_g} + 0,68\Psi_{3B_{1u}} + 0,48\Psi_{5B_{3u}} + 0,20\Psi_{7B_{1u}}$$

$$\text{BH\&HLYP} : \Psi_{(1)A_g} = 0,50\Psi_{1A_g} + 0,67\Psi_{3B_{1u}} + 0,50\Psi_{5B_{3u}} + 0,22\Psi_{7B_{1u}}$$

Nous constatons que les deux fonctionnelles conduisent à presque la même combinaison linéaire d'états de spin pur. Ceci est en accord avec la contamination de spin calculée avec les deux fonctionnelles :  $\langle S^2 \rangle = 2,81$  (B3LYP) et  $\langle S^2 \rangle = 2,97$  (BH&HLYP). Ces valeurs sont très proches de la valeur attendue  $\langle S^2 \rangle = S_{max} = 3$  pour un couple singulet-septet. Cependant, la valeur de  $\langle S^2 \rangle$  calculée avec la fonctionnelle BH&HLYP

est plus acceptable que celle obtenue avec B3LYP, donc mieux adaptée à l'étude de  $Co_2O_2$ .

3. Nous avons également vérifié l'effet relativiste sur l'écart énergétique singulet-septet en utilisant le pseudo-potentiel SDD. Il passe de 2,4 à 2,3  $kcal.mol^{-1}$  sous l'effet relativiste.
4. Similaire aux autres molécules  $M_2O_2$ , nous avons aussi calculé la structure pseudo-cyclique de  $Co_2O_2$  pour l'état de haut-spin. Nous avons trouvé que l'état septet de symétrie  $C_s$  est de 15,7  $kcal.mol^{-1}$  moins stable que l'état fondamental. Il ne modifie donc en rien l'ordre énergétique.

### 3.7.2.2 Comparaison avec les données expérimentales

En utilisant diverses approches théoriques, l'état fondamental que nous avons prédit pour  $Co_2O_2$  est un état singulet antiferromagnétique de structure géométrique rhombique. Cet état, de part de sa décomposition linéaire et de sa contamination de spin est couplé avec l'état septet, au niveau des méthodes monodéterminales.

Nous récapitulons l'ensemble des résultats dans le tableau 3.20.

| Propriétés                          | CCSD      | B3LYP     | BH&HLYP   | MCSCF | Exp. (Réf. [31]) |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------|------------------|
| <u>Paramètres structurales :</u>    |           |           |           |       |                  |
| $r(Co - O)$ (Å)                     | 1,857     | 1,825     | 1,835     | 1,849 | 1,765            |
| $\widehat{CoOC}o$ (deg)             | 81,3      | 81,2      | 82,2      | 81,9  | 87               |
| <u>Fréquences vibrationnelles :</u> |           |           |           |       |                  |
| $\nu_1 (A_g)$                       | 666       | 682       | 691       | 690   | 708(0)           |
| $\nu_2 (A_g)$                       | 315       | 301       | 317       | 310   | 183(0)           |
| $\nu_3 (B_{3g})$                    | 456       | 431       | 475       | 560   | 460(0)           |
| $\nu_4 (B_{2u})$                    | 644(1,00) | 643(1,00) | 658(1,00) | 655   | 684(1,00)        |
| $\nu_5 (B_{1u})$                    | 517(2,05) | 486(1,26) | 556(1,48) | 603   | 467(0,67)        |
| $\nu_6 (B_{3u})$                    | 222(0,56) | 218(0,53) | 286(1,18) | 309   | 293(0,24)        |

TAB. 3.20 – *Tableau comparatif des données spectroscopiques. Les intensités infrarouges relatives sont reportées entre parenthèses.*

Plusieurs points se dégagent de cette étude :

- L'ensemble des résultats théoriques sont cohérents entre eux. Nous observons que les propriétés calculées avec la fonctionnelle la mieux adaptée à la description de  $Co_2O_2$ , c'est-à-dire BH&HLYP, sont très proches de celles obtenues avec l'approche multiconfigurationnelles MCSCF.
- Nous constatons toutefois que les propriétés spectroscopiques observées expérimentalement ne sont reproduites d'une manière satisfaisante par aucune des approches théoriques utilisées. En particulier, nous observons les divergences suivantes :
  - La fréquence la plus basse ( $\sim 183\text{ cm}^{-1}$ ) a été attribuée expérimentalement au mode d'étirement Co-Co ( $\nu_2$ ), alors que celle-ci est prédite à une valeur nettement plus élevée ( $\sim 317\text{ cm}^{-1}$ ). Rappelons que  $\nu_2$  n'est pas observé pour  $Ni_2O_2$ .
  - Les intensités relatives calculées pour différents modes ne concordent pas non plus avec les données expérimentales. En particulier, l'analyse théorique montre que le mode le plus intense ne correspond pas au mode antisymétrique  $\nu_4$  (comme indiqué par l'expérience), mais au mode antisymétrique  $\nu_5$  (comme observé expérimentalement dans le cas de  $Ni_2O_2$ ).
  - La distance de liaison Co-O et l'angle  $\widehat{CoOC}o$  calculés sont respectivement de 0,1 Å et de  $5^\circ$  plus grands que les valeurs estimées expérimentalement. Cependant, les calculs semiempiriques harmoniques qui nous ont permis de tirer ces valeurs des spectres infrarouges ont leurs limites et ces écarts ne sont pas significatifs.

### 3.8 Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible de traiter les systèmes à caractère multiréférence avec les fonctionnelles hybrides dans le formalisme « *broken symmetry* » en cherchant la fraction d'échange exact  $HF$  qui donne une fonction d'onde conforme à certains critères sur la valeur attendue  $\langle S^2 \rangle$  et la décomposition énergétique.

Nous avons prédit que l'état fondamental de  $M_2O_2$  ( $M = Cr, Mn, Fe, Ni$ ) est un état singulet antiferromagnétique de structure rhombique ( $D_{2h}$ ) alors que pour  $Cu_2O_2$  un état triplet asymétrique serait l'état fondamental. Lors de la décomposition de la fonction d'onde contami-

née, l'état ferromagnétique couplé avec le singulet correspond à l'état de spin pur de plus haute multiplicité dont la contribution n'est pas nulle. La contamination de spin de l'état singulet antiferromagnétique est très proche de  $S_{max}$  (voir tableau 3.21).

Il a été montré que l'approche DFT-BS reproduit d'une manière satisfaisante les observables expérimentaux.

| Composé   | $\Delta E_1$<br>$E_{M_2O_2}^{(haut\ spin)} - E_{M_2O_2}^{(bas\ spin)}$ | $\langle S^2 \rangle$ | $\Delta E_2$<br>$E_{M_2O_2}^{(bas\ spin)} - 2E_{MO}$ | Fonctionnelle |
|-----------|--|-----------------------|--|---------------|
| $Cr_2O_2$ | 1,5  | 3.99                  | -91,1  | B3LYP         |
| $Mn_2O_2$ | 4,3  | 4.86                  | -79,8  | B3LYP         |
| $Fe_2O_2$ | 5,6  | 3.81                  | -87,5  | B3LYP         |
| $Ni_2O_2$ | 3,9  | 1,96                  | -97,2  | BH&HLYP       |

TAB. 3.21 – Quelques propriétés caractéristiques de l'état singulet antiferromagnétique. Les énergies sont en  $kcal.mol^{-1}$ .

Nous avons montré qu'en plus de cet état de haut spin ( $2 \times S_{max} + 1$ ) de structure rhombique ( $D_{2h}$ ), il pourrait exister un isomère de même multiplicité mais de forme ouverte ( $C_s$ ) (tableau 3.22).

| Composé   | transition                            | $E_{activation}$ | $E_{isomérisation}$ |
|-----------|---------------------------------------|------------------|---------------------|
| $Cr_2O_2$ | ${}^9A_g \rightarrow {}^9A''$         | 15,6             | 7,6                 |
| $Mn_2O_2$ | ${}^{11}B_{1u} \rightarrow {}^{11}A'$ | 15,1             | 14,3                |
| $Fe_2O_2$ | ${}^9A_g \rightarrow {}^9A'$          | 27,6             | 19,4                |
| $Ni_2O_2$ | ${}^5A_g \rightarrow {}^5A'$          | 15,3             | 9,2                 |
| $Cu_2O_2$ | ${}^3B_{3u} \rightarrow {}^3A''$      | 7,5              | -4,2                |

TAB. 3.22 – Propriétés d'isomérisation. Les énergies sont en  $kcal.mol^{-1}$ .

En accord avec les observations expérimentales, d'une part l'isomère  $C_s$  du composé  $Fe_2O_2$  ne peut pas être stabilisé (la réaction inverse,  ${}^9A' \rightarrow {}^9A_g$ , se fait presque sans barrière), et d'autre part l'état fondamental de  $Cu_2O_2$  est l'état  ${}^3A''$  indiquant ainsi la faiblesse de l'interaction antiferromagnétique dans ce composé.

# Bibliographie

- [1] P. O. Löwdin, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 35, 496, 1963.
- [2] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.*, vol. 74, 5737, 1981.
- [3] L. Noodleman et E. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, 2316, 1984.
- [4] W. D. Allen, D. A. Horner, R. L. DeKock, R. B. Remington et H. F. Schaefer III, *Chem. Phys.*, vol. 133, 11, 1989.
- [5] N. A. Burton, Y. Yamaguchi, I. L. Alberts et H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, vol. 95, 7466, 1991.
- [6] T. D. Crawford, J. F. Stanton, W. D. Allen et H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, vol. 107, 10 626, 1997.
- [7] C. D. Sherrill, A. I. Krylov, E. F. C. Byrd et M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, vol. 109, 4171, 1998.
- [8] H. Hüber et G. A. Ozin, *J. Mol. Spec.*, vol. 41, 595, 1972.
- [9] L. Andrews et R. R. Smardzewski, *J. Chem. Phys.*, vol. 58, 2258, 1973.
- [10] L. A. Barnes et R. Lindh, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 223, 207, 1994.
- [11] J. F. Stanton, J. Gauss et R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, vol. 97, 5554, 1992.
- [12] T. D. Crawford, T. J. Lee, N. C. Handy et H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, vol. 107, 9980, 1997.
- [13] Y. He, J. Gräfenstein, E. Kraka et D. Cremer, *Mol. Phys.*, vol. 98, 1639, 2000.
- [14] A. D. Becke, dans *Modern Electronic Structure Theory*, D. Yarkony (éd.), vol. 2, Advanced Series in Physical Chemistry, page 1022, World Scientific, Singapore, 1995.
- [15] C. D. Sherrill, M. S. Lee et M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 302, 425, 1999.

- [16] R. Bauernschmitt et R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, vol. 104, 9047, 1996.
- [17] J. P. Perdew, A. Savin et K. Burke, *Phys. Rev. A*, vol. 51, 4531, 1995.
- [18] J. Gräfenstein, E. Kraka, M. Filatov et D. Cremer, *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 3, 360, 2002.
- [19] D. Cremer, M. Filatov, V. Polo, E. Kraka et S. Shaik, *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 3, 604, 2002.
- [20] C. V. Diaconu, A. E. Cho, J. D. Doll et D. L. Freeman, *J. Chem. Phys.*, vol. 121, 10 026, 2004.
- [21] R. Pou-Amérigo, M. Merchán, I. Nebot-Gil, P. Malmqvist et B. O. Ross, *J. Chem. Phys.*, vol. 101, 4893, 1994.
- [22] A. A. Ovchinnikov et J. K. Łabanowski, *Phys. Rev. A*, vol. 53, 3946, 1996.
- [23] O. Hübner et J. Sauer, *J. Chem. Phys.*, vol. 116, 617, 2002.
- [24] O. Hübner et J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, 5234, 2002.
- [25] I. Ciofini et C. A. Daul, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 238, 187, 2003.
- [26] C. A. Daul, URL <http://www-chem.unifr.ch/cd/cdaul/>.
- [27] C. J. Barden, J. C. Rienstra-Kiracofe et H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, vol. 113, 690, 2000.
- [28] J. R. Lombardi et B. Davis, *Chem. Rev.*, vol. 102, 2431, 2002.
- [29] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, vol. 79, 350, 1950.
- [30] A. Citra, G. V. Chertihin et L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, 3109, 1997.
- [31] D. Danset et L. Manceron, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, 583, 2005.
- [32] D. Danset et L. Manceron, *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, 11 324, 2003.
- [33] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius et P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, Dover Publication, New York, 1955.
- [34] T. Lee, J. Rice, G. Scuseria et H. Schaefer III, *Theor. Chem. Acc.*, vol. 75, 81, 1989.
- [35] T. Lee et P. Taylor, *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 23S, 199, 1989.
- [36] T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka et K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 319, 223, 2000.
- [37] F. Weinhold et C. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005.

- [38] B. Silvi et A. Savin, *Nature*, vol. 371, 683, 1994.
- [39] A. Savin, B. Silvi et F. Colonna, *Can. J. Chem.*, vol. 74, 1088, 1996.
- [40] B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, 3081, 2003.
- [41] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster et B. Silvi, « TopMod Packages », 1997, URL [http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/silvi/acu\\_1.html](http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/silvi/acu_1.html).
- [42] S. Raub et G. Jansen, *Theor. Chim. Acta*, vol. 106, 223, 2001.
- [43] H. Dachsel, R. J. Harrison et D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, 152, 1999.
- [44] J. Bernholc et N. W. Holzwarth, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, 1451, 1983.
- [45] B. Delley, A. J. Freeman et D. E. Ellis, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, 488, 1983.
- [46] N. Desmarais, F. A. Reuse et S. N. Khanna, *J. Chem. Phys.*, vol. 112, 5576, 2000.
- [47] M. Moskovits et D. P. DiLella, *J. Chem. Phys.*, vol. 73, 4917, 1980.
- [48] H. Purdum, P. A. Montano, G. K. Shenoy et T. Morrison, *Phys. Rev. B*, vol. 25, 4412, 1982.
- [49] D. G. Leopold et W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, vol. 85, 51, 1986.
- [50] S. K. Loh, L. Lian, D. A. Hales et P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, vol. 92, 4009, 1988.
- [51] M. Tomonari et H. Tatewaki, *J. Chem. Phys.*, vol. 88, 1828, 1988.
- [52] C. W. Bauschlicher Jr. et A. Ricca, *Mol. Phys.*, vol. 101, 93, 2003.
- [53] O. Hübner et J. Sauer, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 358, 442, 2002.
- [54] A. Irigoras, M. del Carmen Michelini, E. Sicilia, N. Russo, J. M. Mercero et J. M. Ugalde, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 376, 310, 2003.
- [55] G. V. Chertihin, W. D. Bare et L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, vol. 107, 2798, 1997.
- [56] G. V. Chertihin et L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, 8547, 1997.
- [57] G. V. Chertihin, W. Saffel, J. T. Yustein, L. Andrews, M. Neurock, A. Ricca et C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem.*, vol. 100, 5261, 1996.
- [58] X. Wang, B. Wolfe et L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, 5169, 2004.
- [59] A. Ramirez-Solis et J. P. Daudey, *J. Chem. Phys.*, vol. 120, 3221, 2004.
- [60] A. Ramirez-Solis et J. P. Daudey, *J. Chem. Phys.*, vol. 122, 14315, 2005.
- [61] L.-S. Wang, H. Wu, S. R. Desai et L. Lou, *Phys. Rev. B*, vol. 53, 8028, 1996.
- [62] B. Dai, L. Tian et J. Yang, *J. Chem. Phys.*, vol. 120, 2746, 2004.

- [63] G. V. Chertihin, L. Andrews et C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, 4026, 1997.
- [64] G. Chertihin, A. Citra, L. Andrews et C. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, 8793, 1997.
- [65] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.*, vol. 52, 1033, 1970.

# Conclusions générales et perspectives

## Conclusions

Potentiellement, les calculs de chimie quantique peuvent fournir toutes les informations sur les composés étudiés pourvu que le modèle utilisé soit adapté. Pour l'étude des oxydes de métaux de transition, notre stratégie a été de valider une méthode de calcul en reproduisant de la meilleure façon les données expérimentales disponibles, telles que la structure géométrique, les fréquences de vibration harmonique, les énergies d'excitation. Pour un système donné, une fois la méthode déterminée, on peut l'utiliser pour compléter nos connaissances par l'étude de la liaison chimique, ou de la réactivité en construisant les surfaces de potentiel. C'est cette stratégie qui a été menée dans l'étude du dioxyde de nickel. Pour ce dernier, le niveau de calcul retenu est PW91PW91/6-311G(3df). Pour ce composé, il était nécessaire d'utiliser une base sans orbitales diffuses. Nous avons pu observer que les effets relativistes (scalaires) ainsi que les effets d'environnement sont assez faibles, mais vont dans le sens de la stabilisation de l'état  $^1A_1$  du peroxyde. La construction des surfaces de potentiel nous a permis de mettre en évidence plusieurs chemins réactionnels cohérents avec les observations expérimentales : un chemin thermique, expliquant la formation du superoxyde  $NiO_2$  et de  $ONiO$  à partir des réactifs dans leurs états fondamentaux triplets respectifs et deux voies photochimiques expliquant la conversion du superoxyde en dioxyde.

Les calculs sur les dioxydes bimétalliques nous ont conduit à établir une méthode bien spécifique pour arriver à obtenir des résultats conformes aux observations expérimentales. Du fait du couplage antiferromagnétique qui caractérise ces composés, la DFT ne peut être utilisée à la place de méthodes multiréférences qu'à condition d'utiliser l'approche « *Broken Symmetry* ».

L'analyse d'un état singulet  $BS$  à l'aide de la décomposition de Łabanowski permet de savoir avec quel état de haut spin il est couplé. La valeur de  $\langle S^2 \rangle$  doit être la plus proche de celle attendue pour le  $S_{max}$  de l'état de haut spin. Ces calculs doivent être fait avec des fonctionnelles hybrides mais à condition d'ajuster la fraction d'échange. En effet, l'erreur de *Self-Interaction* inhérente à l'échange DFT imite artificiellement la corrélation statique caractéristique des systèmes antiferromagnétiques mais la contribution de cette corrélation peut être contrôlée dans les fonctionnelles hybrides par la fraction d'échange exact  $HF$ . Nous avons étudié la part d'échange  $HF$  et son influence sur  $\langle S^2 \rangle$ , sur les contributions des états de spin pur dans l'état  $BS$  et sur les fréquences de vibrations. Pour  $Ni_2O_2$ , le pourcentage d'échange  $HF$  doit être supérieur à 40 % afin d'obtenir des données théoriques cohérentes avec l'expérience. A partir de l'étude des liaisons chimiques de ce composé, on peut dire que les interactions Ni–O sont fortement polaires et sont responsables de la cohésion de la molécule. Contrairement à ce que la courte distance Ni–Ni (peu différente de celle dans le dimère  $Ni_2$ ) peut laisser penser, la liaison entre les deux atomes de nickel est déjà presque inexistante.

D'une manière générale, pour certains dioxydes bimétalliques de la série  $M_2O_2$  (avec  $M = Cr, Mn, Fe, Ni$ ), nous avons pu tirer les conclusions suivantes :

- La structure rhombique  $D_{2h}$  est la plus stable, et l'état fondamental est le singulet antiferromagnétique.
- L'état de haut spin couplé avec ce singulet a une multiplicité de spin qui correspond à celle des deux fragments monoxyde MO dans leur état fondamental. Par exemple, l'état fondamental singulet antiferromagnétique de  $Cr_2O_2$  est couplé avec l'état de haut spin  ${}^9A_g$  sachant que l'état fondamental de CrO est  ${}^5\Pi$ .
- Pour chaque métal, l'ouverture du cycle mène à un isomère de même multiplicité que l'état haut spin. L'énergie d'isomérisation est entre  $9,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour  $Cr_2O_2$  et  $25,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour  $Mn_2O_2$ .
- Les quatre composés ( $M = Cr, Mn, Fe, Ni$ ) ont les mêmes propriétés de liaisons que  $Ni_2O_2$  à savoir : des liaisons M–O fortement polaire et l'absence de liaison M–M.
- Chaque métal est bien, dans ces composés au degré d'oxydation formel +II.

$Cu_2O_2$  est un cas particulier, dans le sens où son état fondamental n'est pas un singulet antiferromagnétique. D'une part, le couplage antiferromagnétique est très faible et l'état de haut

spin n'est pas très haut par rapport au singulet  $BS$ . D'autre part, l'énergie de l'état  $^3A''$  (structure ouverte) est la plus basse lorsque l'on inclut les effets relativistes scalaires. La structure ouverte est cohérente avec les observations expérimentales de spectroscopie de photoélectron, que ce soit l'affinité électronique ou la fréquence vibrationnelle impliquée dans la progression vibronique correspondant au changement de géométrie induit par le photodétachement électronique.

Ces observations sont cohérentes avec les énergies d'ionisation des atomes métalliques considérés. En effet, la figure 3.38 présente les énergies des première et de deuxième ionisations des métaux de la série  $3d$ .

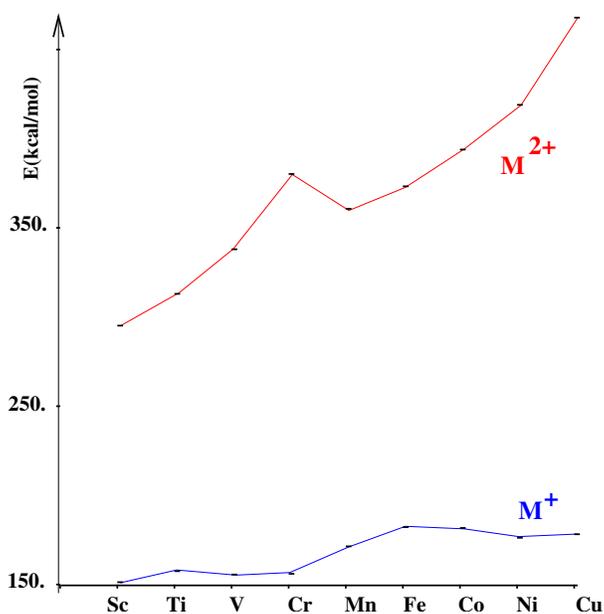


FIG. 3.38 – L'évolution des premier et second potentiels d'ionisation dans la première série des métaux de transition.

Pour le chrome et le cuivre l'énergie de deuxième ionisation est maximale. Elle est même supérieure au double de l'énergie de première ionisation dans le cas du cuivre. Ceci peut expliquer que la structure  $D_{2h}$  pour laquelle les deux atomes de cuivre ont la charge formelle  $+II$  n'est pas favorable.

Si l'on regarde plus précisément ce qu'il en est du point de vue des configurations électroniques, on constate également une cohérence (tableau 3.23). Le transfert électronique des métaux

| M  | état fondamental                                   | état excité<br>(énergie de promotion)                     | M <sup>2+</sup> | Config. élec.<br>3d <sup>m</sup> | Haut-spin M <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>2m + 1 |
|----|--|---|-----------------|----------------------------------|---|
| Sc | 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup> : <sup>2</sup> D   |   | 295,2           | 3d <sup>1</sup>                  | triplet   |
| Ti | 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> : a <sup>3</sup> F |   | 313,0           | 3d <sup>2</sup>                  | quintet   |
| V  | 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> : a <sup>4</sup> F |   | 338,0           | 3d <sup>3</sup>                  | septet  |
| Cr | 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup> : a <sup>7</sup> S | 3d <sup>4</sup> 4s <sup>2</sup> : a <sup>5</sup> D (22,2) | 380,2           | 3d <sup>4</sup>                  | nonet   |
| Mn | 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> : a <sup>6</sup> S |   | 360,7           | 3d <sup>5</sup>                  | undecet   |
| Fe | 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> : a <sup>5</sup> D |   | 373,3           | 3d <sup>6</sup>                  | nonet   |
| Co | 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> : a <sup>4</sup> F |   | 393,9           | 3d <sup>7</sup>                  | septet  |
| Ni | 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> : <sup>3</sup> F   |   | 419,0           | 3d <sup>8</sup>                  | quintet   |
| Cu | 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> : <sup>2</sup> S  | 3d <sup>9</sup> 4s <sup>2</sup> : <sup>2</sup> D (32,0)   | 467,9           | 3d <sup>9</sup>                  | triplet   |

TAB. 3.23 – Relation entre la multiplicité de M<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Haut-spin) avec la configuration électronique de centre métallique. Les énergies sont en kcal.mol<sup>-1</sup>.

vers les oxygènes se fait en principe à partir des couches 4s. Les deux cas pour lesquels la couche 4s ne contient qu'un seul électron sont Cr et Cu. Leurs énergies de promotion vers l'état de configuration 3d<sup>m</sup>4d<sup>2</sup> sont respectivement de 22 et 32 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ainsi, la forme D<sub>2h</sub> pour les dioxydes M<sub>2</sub>O<sub>2</sub> les concernant est moins favorable. C'est la raison pour laquelle la forme ouverte est la plus stable pour le cas du cuivre. Pour Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, on remarquera que l'état antiferromagnétique est le plus stable, mais la différence avec l'état haut spin C<sub>s</sub> est la plus petite. On remarquera également qu'il y a une cohérence entre le nombre d'électrons non appariés dans la configuration 3d<sup>m</sup>, la multiplicité de spin de l'état fondamental de MO et celle de l'état de haut spin de M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nos calculs préliminaires sur les composés Sc<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>2</sub> confirment cette tendance.

Enfin, Co<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reste encore un problème, puisque les fréquences harmoniques calculées restent peu satisfaisantes quelque soit la méthode employée (BS en faisant varier la fraction d'échange HF et même avec des calculs multiréférence.)

## Perspectives.

Parmi les perspectives que l'on peut envisager pour compléter ces travaux, on reprendra d'abord le cas de  $\text{Co}_2\text{O}_2$ .

D'autre part nous avons uniquement étudié des états stationnaires, et dans le cadre de l'isomérisation  $D_{2h} \longleftrightarrow C_s$ , des états de transition. La formation et la réactivité de ces dioxydes bimétalliques ne sont pas encore très bien connues. Un des prolongements à cette étude serait la construction et l'étude des surfaces de potentiel.

La méthode que nous avons établie pour le calcul des états antiferromagnétiques peut permettre d'étudier d'autres types de composés pour lesquels nous disposons de données expérimentales ou que nous pourrions observer en matrice de gaz rare comme les  $\text{M}_2\text{N}_2$  ou  $\text{M}_2\text{CO}$ .

Enfin, pour comprendre les propriétés des oxydes métalliques supportés sur des surfaces, qui sont caractérisés par des compositions non stoechiométriques de type  $\text{M}_{1\pm x}\text{O}$ , l'étude des oxydes non stoechiométriques de type  $\text{M}_2\text{O}_3$  ou  $\text{M}_2\text{O}_4$  peut être envisagée.

## Annexe A

# Élimination de la contamination de spin par projection

La fonction d'onde approchée obtenue avec la méthode BS pour l'état singulet ( $|\Psi_{BS}\rangle$ ) est contaminée par d'autres états de multiplicité supérieure. Ces états de haut spin sont pratiquement toujours bien représentés par la DFT (approche monodéterminantale).

Ovchinnikov et Łabanowski [1] ont établi une méthode pour éliminer la contamination de spin. Nous allons donner ici un aperçu de cette approche.

Soit  $|\Psi_{U_{nr.,S}}\rangle$  la fonction d'onde « *unrestricted* » de l'état singulet. Elle peut être donnée par la relation suivante :

$$\Psi_{U_{nr.,S}} = a_S(S)\Psi_S + a_S(S+1)\Psi_{S+1} + \dots + a_S(S_{max})\Psi_{S_{max}} \quad (\text{A.1})$$

où les fonctions d'onde  $\Psi_S, \Psi_{S+1}, \dots, \Psi_{S_{max}}$  correspondent aux multiplets purs de spin total  $S, S+1, \dots, S_{max}$  respectivement. Il convient de définir la contamination de spin de manière suivante :

$$\mathcal{A}_S(S') = a_S^2(S') \quad (\text{A.2})$$

Le terme  $\mathcal{A}_S(S')$  donne une mesure de contamination de la fonction d'onde « *unrestricted* ».  $\Psi_{U_{nr.,S}}$  par la fonction d'onde  $\Psi_{S'}$ , qui décrit l'état de spin non-contaminé<sup>1</sup>  $S'$ . Afin de calculer

---

1. le coefficient  $\mathcal{A}_S(S)$  représente la contribution de l'état de spin parent dans la fonction d'onde.  $\mathcal{A}_S(S) = 1$  pour un état  $\Psi_{U_{nr.,S}}$  non contaminée

les contaminations de spin présentes dans  $\Psi_{U_{nr.,S}}$ , on utilise l'opérateur hermitien :

$$\hat{B}_L = \left(\hat{S}^-\right)^L \left(\hat{S}^+\right)^L \quad (\text{A.3})$$

avec  $L = 0, 1, 2, \dots$ . Les grandeurs  $\hat{S}^-$ , et  $\hat{S}^+$  sont des opérateurs « *step-up* » et « *step-down* » :, tel que :

$$\begin{aligned} \hat{S}^+ &= \hat{S}^x + i\hat{S}^y \\ \hat{S}^- &= \hat{S}^x - i\hat{S}^y \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Les symboles  $\hat{S}^x$  et  $\hat{S}^y$  sont des composantes  $x$  et  $y$  des opérateurs du spin total du système. L'application de  $\hat{B}_L$  (avec  $L = 0, 1, \dots, S_{max} - S$ ) aux deux membres de l'égalité (A.1) permet de définir un système d'équation en fonction  $\mathcal{A}_S(S')$  (contaminations de spin) :

$$\langle \hat{B}_L \rangle = \langle \Psi_{U_{nr.,S}} | \hat{B}_L | \Psi_{U_{nr.,S}} \rangle = \langle \Psi_{U_{nr.,S}} | \left(\hat{S}^-\right)^L \left(\hat{S}^+\right)^L | \Psi_{U_{nr.,S}} \rangle \quad (\text{A.5})$$

En utilisant le formalisme du seconde quantification, les opérateurs  $\hat{S}^x$  et  $\hat{S}^y$  peuvent être écrits de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \hat{S}^+ &= \int \Psi_\alpha^\dagger(x) \Psi_\beta(x) dx \\ \hat{S}^- &= \int \Psi_\beta^\dagger(x) \Psi_\alpha(x) dx \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

et par l'intermédiaire des opérateurs de création ( $\dagger$ ) et d'annihilation, on arrive aux relations :

$$\hat{S}^+ = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} a_{i\alpha}^\dagger a_{j\beta} S_{ij}^{\alpha\beta} \quad (\text{A.7})$$

$$\hat{S}^- = \sum_{i=1}^{N_\beta} \sum_{j=1}^{N_\alpha} a_{i\beta}^\dagger a_{j\alpha} S_{ji}^{\alpha\beta}$$

où les termes  $a_{i\alpha}$  et  $a_{i\beta}$  sont des opérateurs de création ( $\dagger$ ) et d'annihilation pour des électrons  $\alpha$  et  $\beta$  dans une orbitale moléculaire donnée, respectivement. L'intégrale de recouvrement entre la  $i^{\text{ème}}$  orbitale moléculaire  $\alpha$  et la  $j^{\text{ème}}$  orbitale  $\beta$ ,  $S_{ij}^{\alpha\beta}$  est alors :

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \langle \phi_i^\alpha | \phi_j^\beta \rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N C_{ki}^\alpha C_{lj}^\beta S_{kl} \quad (\text{A.8})$$

Généralement,  $S_{ij}^{\alpha\beta}$  n'est pas une matrice unité, car il n'est pas nécessaire que les spin-orbitales  $\alpha$  et  $\beta$  soient orthogonales entre elles dans l'approche UKS (Unrestricted Kohn-Sham).

Dans l'équation précédente, les facteurs  $C_{ki}^\sigma$  sont les coefficients des orbitales Kohn-Sham, c'est-à-dire des coefficients intervenant dans le développement des spin-orbitales  $\sigma$  ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) dans la combinaison linéaire des fonctions de base  $\phi_i^\sigma = \sum_k C_{ki}^\sigma \chi_k$ , et  $S_{kl} = \langle \chi_k | \chi_l \rangle$  représente l'intégrale de recouvrement entre  $k^{\text{ème}}$  et  $l^{\text{ème}}$  fonction de base.

Ceci conduit à la formule finale de la valeur attendue pour  $\hat{B}_L$  :

$$\langle \hat{B}_L \rangle = B_L = (L!)^2 \sum_{\{k_i\}} \frac{1}{k_1!} \left(\frac{v_1}{1}\right)^{k_1} \frac{1}{k_2!} \left(\frac{v_2}{2}\right)^{k_2} \cdots \frac{1}{k_L!} \left(\frac{v_L}{L}\right)^{k_L} (-1)^{L-k_1-k_2-\cdots-k_L} \quad (\text{A.9})$$

où la somme est portée sur tous les ensembles de  $\{k_i\} = \{k_1, k_2, \dots, k_L\}$ , obéissant à la condition :  $k_1 + 2k_2 + 3k_3 + \cdots + Lk_L = L$ , pour des valeurs non nulles de  $k_i$ .  $v_m = \text{Tr}(V^m)$  et la matrice  $V$  est définie comme<sup>2</sup> :

$$V(j, j') = \delta_{j, j'} - \sum_k S_{jk}^{\alpha\beta} S_{j'k}^{\alpha\beta} \quad (\text{A.10})$$

La valeur attendue de  $\langle \hat{B}_L \rangle$  pour la combinaison linéaire de fonctions pures de spin à droite dans l'équation (A.1) peut être calculée à partir des relations d'Eckart-Wigner :

$$\begin{aligned} \hat{S}^+ \Psi(S; M) &= \sqrt{S(S+1) - M(M+1)} \Psi(S; M+1) \\ \hat{S}^- \Psi(S; M) &= \sqrt{S(S+1) - M(M-1)} \Psi(S; M-1) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

où  $\Psi(S; M)$  est la fonction de spin  $S$  et sa projection suivant l'axe  $z$  est égal à  $M$ ;  $S \geq M$ .

$$\hat{S}^+ \Psi(S; S) = 0 \quad (\text{A.12})$$

A partir de (A.5) et (A.11) on déduit l'expression de  $\langle \Psi(S; M) | \hat{B}_L | \Psi(S; M) \rangle$  suivante :

$$\langle \Psi(S; M) | \hat{B}_L | \Psi(S; M) \rangle = \prod_{i=0}^{L-1} [S(S+1) - (M+i)(M+i+1)] \quad (\text{A.13})$$

En introduisant le symbole suivant, il vient :

$$T_K(P, S) = \prod_{i=0}^{P-1} [S(S+1) - (K+i)(K+i+1)] \quad (\text{A.14})$$

---

2. Il convient d'utiliser les valeurs propres de  $V$  pour que le calcul de la trace de la  $m^{\text{ème}}$  puissance de  $V$  se réduise à la somme des  $m^{\text{ème}}$  puissances des valeurs propres.

Par définition, nous avons :  $T_K(0,S) \equiv 1$ . Il est facile de vérifier que le produit précédent contient un facteur nul pour  $S - K < P$ , annulant ainsi tout le produit.

La combinaison des équations pour  $L = 0, 1, \dots, S_{max} - S$  aboutit à un système d'équations triangulaires dont une solution pourrait être obtenue par une simple substitution :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{A}_S(S) + \mathcal{A}_S(S+1) + \mathcal{A}_S(S+2) + \dots + \mathcal{A}_S(S+L) &= 1 \\
 T_S(1,S+1)\mathcal{A}_S(S+1) + T_S(1,S+2)\mathcal{A}_S(S+2) + \dots + T_S(1,S+L)\mathcal{A}_S(S+L) &= B_1 \\
 T_S(2,S+2)\mathcal{A}_S(S+2) + \dots + T_S(2,S+L)\mathcal{A}_S(S+L) &= B_2 \\
 &\vdots \\
 T_S(L,S+L)\mathcal{A}_S(S+L) &= B_L
 \end{aligned} \tag{A.15}$$

La résolution de ce système nous fournit l'ensemble des coefficients  $\mathcal{A}_S(S')$  de l'état contaminé.

# Bibliographie

- [1] A. A. Ovchinnikov et J. K. Łabanowski, *Phys. Rev. A*, vol. 53, 3946, 1996.

# Table des figures

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Représentation schématique d'un même déterminant en RHF et en UHF. . . . .   | 27 |
| 1.2 | Portrait de phase d'un système dynamique . . . . .   | 58 |
| 1.3 | Représentations de la fonction ELF pour AlOH . . . . .   | 61 |
| 1.4 | Schéma du dispositif expérimental. . . . .   | 68 |
| 2.1 | Les symétries des orbitales 3d dans le groupe $C_{\infty v}$ . . . . .   | 77 |
| 2.2 | Les symétries des orbitales 2p dans le groupe $C_{\infty v}$ . . . . .   | 77 |
| 2.3 | Diagrammes orbitaux de trois monoxydes caractéristiques : TiO, FeO, CuO. . . . .   | 78 |
| 2.4 | Isomères de $MO_2$ . . . . .   | 83 |
| 2.5 | Comparaison des spectres d'absorption IR dans la région $1000-900\text{ cm}^{-1}$ , pour du Ni évaporé thermiquement et co-déposé avec $^{16}O_2$ dans l'argon et dans le néon. Dépôt dans (a) le néon $Ni : O_2 : Ne = 0,25 : 1 : 1000$ à 3 K et (b) $O_2 : Ar = 1 : 100$ à 9 K. En trait plein : juste après dépôt. En pointillés : différence (avant-après) entre le spectre avant et après photo-excitation à $700-800\text{ nm}$ . Les astérisques signalent des produits de photo-excitation issus d'agrégats plus gros ( $Ni_xO_y$ ). . . . . | 87 |
| 2.6 | Comparaison des spectres d'absorption IR dans la région $990-910\text{ cm}^{-1}$ pour les produits de la réaction $Ni + O_2$ isolés en matrice de néon, avec divers isotopes pour le précurseur $O_2$ . Partie supérieure : spectre après dépôt. Partie inférieure : différences entre les spectres avant et après photo-excitation à $700-800\text{ nm}$ . . . . .  | 89 |
| 2.7 | Comparaison des spectres d'absorption IR dans les régions $550-450\text{ cm}^{-1}$ et $150-80\text{ cm}^{-1}$ pour les produits de la réaction $Ni + O_2$ isolés en matrice de néon, avec les précurseurs $^{16}O_2$ (en haut) et $^{18}O_2$ (en bas). . . . .   | 90 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 2.8  | Comparaison des spectres d'absorption IR dans la région 1720–1600 $cm^{-1}$ , région des combinaisons $\nu_1 + \nu_3$ pour les différentes espèces isotopiques du dioxyde de nickel isolé en matrice de néon. Ni : O <sub>2</sub> : Ne=0,2 : 1 : 1000, avec (a) <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , (b) <sup>16</sup> O <sub>2</sub> : <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O : <sup>18</sup> O <sub>2</sub> ≈ 0,25 : 0,5 : 0,25, (c) <sup>18</sup> O <sub>2</sub> , (d) expérience sans O <sub>2</sub> . . . . .   | 92  |
| 2.9  | Comparaison des spectres d'absorption IR dans les régions 1000–900 $cm^{-1}$ et 800–700 $cm^{-1}$ pour les différentes espèces isotopiques du dioxyde de nickel isolé en matrice de néon. Ni : O <sub>2</sub> : Ne=0,2 : 1 : 1000, avec (a) expérience sans O <sub>2</sub> , (b) <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , (c) <sup>18</sup> O <sub>2</sub> , (d) <sup>16</sup> O <sub>2</sub> : <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O : <sup>18</sup> O <sub>2</sub> ≈ 0,25 : 0,5 : 0,25. . . . .   | 93  |
| 2.10 | Spectre d'absorption électronique de NiO et NiO <sub>2</sub> dans le proche infrarouge. Produits de la réaction Ni + O <sub>2</sub> en matrice de néon. Le dépôt a été fait à 5 K pour mettre en valeur la formation de NiO comme on peut le voir sur les transition vibronique correspondantes. Les flèches désignent les transitions vibroniques de NiO <sub>2</sub> et l'astérisque, une bande de l'eau. . . . .   | 94  |
| 2.11 | Propriétés géométriques et énergétiques des structures optimisées. Les distances sont en Å. Les énergies de liaison ( <i>BE</i> ) sont calculées par rapport aux états fondamentaux des fragments, Ni et O <sub>2</sub> . . . . .   | 98  |
| 2.12 | Surfaces de potentiel, des réactifs (Ni ( <sup>3</sup> D) + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> )) au dioxyde linéaire ONiO ( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> ). P <sub>1</sub> et P <sub>2</sub> représentent les croisements entre les surfaces. Les deux minima presque dégénérés <sup>1</sup> A <sub>1</sub> et <sup>3</sup> B <sub>1</sub> du superoxyde cyclique sont indiqués par un rectangle  | 101 |
| 2.13 | Surfaces de potentiel, des réactifs (Ni ( <sup>3</sup> D) + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> )) au dioxyde linéaire ONiO ( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> ). P <sub>3</sub> et P <sub>4</sub> représentent des croisements entre surfaces. E <sub>1</sub> et E <sub>2</sub> sont deux excitations verticales dont les énergies sont respectivement 685 et 253 nm. E <sub>3</sub> , l'excitation verticale <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> → <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> est de ≈ 3060 nm. . . . . | 103 |
| 3.1  | Charge portée par l'un des atomes d'oxygène dans le cation O <sub>2</sub> <sup>+</sup> obtenue par B3HF (en pointillé) et par B3LYP (en trait plein) [15] . . . . .   | 112 |
| 3.2  | Effet de l'échange <i>HF</i> sur des propriétés énergétiques. . . . .   | 120 |
| 3.3  | Analyses orbitalaire et topologique de liaison Cu-Cu dans le dimère Cu <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>g</sub> ) . . . . .   | 121 |
| 3.4  | Analyses orbitalaire et topologique de la liaison Ni-Ni dans le dimère Ni <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>g</sub> ) . . . . .  | 122 |
| 3.5  | Analyses orbitalaire et topologique de liaison Sc-Sc dans le dimère Sc <sub>2</sub> ( <sup>5</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> ) . . . . .  | 124 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 3.6  | Analyses orbitalaire et topologique de liaison Fe-Fe dans le dimère $Fe_2S_2$ ( ${}^1A_g$ )   | 125 |
| 3.7  | Spectre d'absorption infrarouge (résolution $0,02\text{ cm}^{-1}$ ) dans la région $670\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ . Nickel évaporé thermiquement co-déposé avec ${}^{16}O_2$ dans le néon (Ni : $O_2$ : Ne = 0,25 : 0,5 : 1000, dépôt à 3K).  | 127 |
| 3.8  | Comparaison de spectres d'absorption infrarouge (résolution $0,02\text{ cm}^{-1}$ ) dans la région $290\text{--}260\text{ cm}^{-1}$ . $Ni_2O_2$ dans le néon avec différents précurseurs isotopiques Ni : $O_2$ : Ne = 0,25 : 0,8 : 1000, avec (a) ${}^{16}O$ , (b) ${}^{16}O_2/{}^{16}O/{}^{18}O$ , (c) ${}^{18}O_2$ . | 128 |
| 3.9  | Comparaison de spectres d'absorption infrarouge (résolution $0,02\text{ cm}^{-1}$ ) dans la région $690\text{--}620\text{ cm}^{-1}$ . $Ni_2O_2$ dans le néon avec différents précurseurs isotopiques Ni : $O_2$ : Ne = 0,25 : 0,8 : 1000, avec (a) ${}^{16}O$ , (b) ${}^{16}O_2/{}^{16}O/{}^{18}O$ , (c) ${}^{18}O_2$ . | 130 |
| 3.10 | Comparaison de spectres d'absorption infrarouge (résolution $0,02\text{ cm}^{-1}$ ) dans la région $490\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ . $Ni_2O_2$ dans le néon avec différents précurseurs isotopiques Ni : $O_2$ : Ne = 0,25 : 0,8 : 1000, avec (a) ${}^{16}O$ , (b) ${}^{16}O_2/{}^{16}O/{}^{18}O$ , (c) ${}^{18}O_2$ . | 131 |
| 3.11 | Représentation de la différence $\Delta_{35}$ entre le décalage isotopique ( ${}^{58}Ni_2/{}^{60}Ni_2$ ) sur le mode $\nu_3$ et celui sur le mode $\nu_5$ en fonction de l'angle de liaison $\widehat{NiONi}$ pour $Ni_2{}^{16}O{}^{18}O$ . Valeur expérimentale en pointillés ( $0,41\text{ cm}^{-1}$ ).               | 133 |
| 3.12 | L'effet d'échange exact sur l'ordre énergétique avec fonctionnelle d'échange = a% . $X^{HF} + (1 - a\%) X^B$ et fonctionnelle de corrélation = LYP.   | 137 |
| 3.13 | L'effet d'échange exact sur l'ordre énergétique avec fonctionnelle d'échange = a% . $X^{HF} + (1 - a\%) X^{TPSS}$ et fonctionnelle de corrélation = TPSS.   | 138 |
| 3.14 | Géométries optimisées de $Ni_2O_2$ dans les états ${}^1A_g$ et ${}^5A_g$ et des précurseurs potentiels $Ni_2$ et $NiO$ avec le modèle BHandHLYP/6-311+G(2d). (longueurs en $pm$ ).  | 141 |
| 3.15 | Représentations schématique des modes normaux de vibration attendus pour la molécule $Ni_2O_2$ de symétrie $D_{2h}$ .   | 143 |
| 3.16 | L'évolution des vecteurs de déplacement pour les modes normaux $\nu_2$ et $\nu_3$ en fonction de la fraction $HF$ .   | 146 |
| 3.17 | Un schéma intuitif pour la liaison au sein de $Ni_2O_2$ .   | 150 |
| 3.18 | Une liaison Ni-O due à l'interaction entre deux orbitales hybrides $(sd^{1,41})_{Ni}$ et $(sp^{9,50})_O$ .  | 151 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 3.19 | Graphes moléculaires AIM et ELF de $Ni_2O_2$ .   | 152 |
| 3.20 | Isosurfaces ELF de $Ni_2O_2$ , $Ni_2$ et $NiO$ .   | 154 |
| 3.21 | Schéma ionique de $Ni_2O_2$  | 155 |
| 3.22 | Les structures de symétries $C_s$ .  | 162 |
| 3.23 | Chemin réactionnel de la réaction $D_{2h} \rightarrow C_s$ .   | 163 |
| 3.24 | Aspect énergétique de la réaction d'isomérisation: $Ni_2O_2(D_{2h}) \rightarrow Ni_2O_2(C_s)$ .  | 164 |
| 3.25 | Représentation schématique des modes normaux de vibration attendus pour une molécule $M_2O_2$ de symétrie $D_{2h}$ .   | 165 |
| 3.26 | Liaisons $M - O$ dans une molécule $M_2O_2$ de symétrie $D_{2h}$ ( ${}^1A_g$ ).  | 167 |
| 3.27 | Trois structures pour l'état électronique fondamental: (a) structure rhombique de Réf. [61], (b) structure pseudo-cyclique de Réf. [63] et (c) structure quasi-linéaire de Réf. [62]. Les distances sont données en Å, et les angles en degré.     | 170 |
| 3.28 | Niveaux énergétiques avec différentes méthodes.  | 172 |
| 3.29 | Comparaison énergétique entre les trois états les plus bas pour différents dioxydes étudiés.   | 173 |
| 3.30 | Première rangée: vecteurs de déplacement lors de trois modes de vibration de haute fréquence dans le dioxyde neutre. Deuxième rangée: les paramètres géométriques des structures optimisées de l'anion (à gauche) et du dioxyde neutre (à droite). | 175 |
| 3.31 | Chemin réactionnel de la transformation $Cu_2O_2({}^1A_g) \rightarrow Cu_2O_2({}^3B_{3u}) \rightarrow Cu_2O_2({}^3A'')$ obtenu au niveau B3LYP/TZVP(Int=dkh). L'état de transition a été optimisé sans correction relativiste.                     | 176 |
| 3.32 | Attracteurs et populations de bassins ELF (en $e$ ) de l'état fondamental de $Cu_2O_2$ .   | 178 |
| 3.33 | Bassins topologiques de $CuO$ ( ${}^2\Pi$ ).   | 179 |
| 3.34 | Structures géométriques de $Cu_2O_2$ ( ${}^3A''$ ) et $CuO$ ( ${}^2\Pi$ ).   | 179 |
| 3.35 | Bassins de valence dans $(OCuO)^-$ (état singulet).  | 180 |
| 3.36 | Propriétés spectroscopiques du couple singulets antiferromagnétique-septet ferromagnétique.  | 186 |
| 3.37 | Propriétés spectroscopiques de couple singulets antiferromagnétique-septet ferromagnétique.  | 187 |

3.38 L'évolution des premier et second potentiels d'ionisation dans la première série  
des métaux de transition. . . . . 197

# Liste des tableaux

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Unités Atomiques . . . . .   | 14 |
| 1.2 | Énergie des différentes fonctionnelles pour l'atome d'hydrogène (en $E_h$ ) . . . . .  | 51 |
| 1.3 | Nomenclature des bassins de valence . . . . .  | 60 |
| 2.1 | Configurations électroniques et états fondamentaux des monoxydes de la première série des métaux de transition. . . . .  | 79 |
| 2.2 | Résumé des données expérimentales, post-Hartree-Fock et DFT pour les monoxydes des métaux de la première série de transition . . . . .   | 80 |
| 2.3 | Moyennes des écarts avec l'expérience de trois paramètres calculés à différents niveaux pour les monoxydes neutres des métaux de la première série de transition [3].  | 81 |
| 2.4 | État actuel des résultats DFT dans la littérature. Fréquences harmoniques (en $cm^{-1}$ ) des trois modes de vibration des états $^1A_1$ et $^3B_1$ du superoxyde. . . . .   | 86 |
| 2.5 | Fréquences observées (en $cm^{-1}$ ) des transitions vibrationnelles du dioxyde de nickel moléculaire isolé en matrice de néon à 3K. Seules les valeurs pour les sites d'occupation principaux sont reportées. . . . . | 88 |
| 2.6 | Fréquences observées ( $cm^{-1}$ ) pour les transitions vibrationnelles du complexe superoxyde de nickel isolé en matrice de néon à 3K. . . . .  | 91 |
| 2.7 | Fréquences harmoniques calculées $\omega_i$ et déplacements isotopiques $\Delta\omega$ (en $cm^{-1}$ ) des composés intéressants . . . . .   | 99 |
| 3.1 | Distances internucléaires de $Fe_2S_2$ (en Å) calculées aux niveaux MRCI et UDFT-BS119   |    |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 3.2  | Abondances isotopiques des principales espèces faisant intervenir deux atomes de nickel équivalents. . . . .  | 126 |
| 3.3  | Absorptions observées dans l'infrarouge moyen (en $cm^{-1}$ , les intensités relatives sont entre parenthèses) pour certaines espèces isotopiques de $Ni_2O_2$ isolées en matrice de néon (sites d'occupation principaux uniquement). . . . .   | 129 |
| 3.4  | Propriétés structurales et énergétiques des états les plus stables dans chaque multiplicité avec quelques fonctionnelles GGA et la base atomique TZVP pour Ni et O. . . . .   | 135 |
| 3.5  | Propriétés structurales et énergétiques des états les plus stables pour chaque multiplicité avec quelques fonctionnelles hybrides et la base atomique 6-311+G(2d) pour Ni et O. . . . .   | 136 |
| 3.6  | Effets de l'échange exact (pourcentage d'échange $HF$ entre parenthèses) et de la fonctionnelle d'échange-corrélation sur les propriétés électroniques. La base atomique utilisée est la base d'Ahlrichs TZVP. . . . .  | 140 |
| 3.7  | Propriétés vibrationnelles calculées avec UTPSSTPSS/6-311+G(2d) pour l'isotope principal $^{58}Ni_2^{16}O_2$ . Les fréquences sont en $cm^{-1}$ . . . . .   | 144 |
| 3.8  | Fréquences vibrationnelles de $^{58}Ni_2^{16}O_2$ ( $^{(1)}A_g$ ) calculées avec UTPSS- $n$ -TPSS/TZVP. $n$ désigne le pourcentage d'échange exact. . . . .   | 145 |
| 3.9  | Fréquences vibrationnelles de $^{58}Ni_2^{16}O_2$ ( $^{(1)}A_g$ ) calculées avec différentes fonctionnelles hybrides. . . . .   | 147 |
| 3.10 | Analyse vibrationnelle du dioxyde de dinickel avec BHandHLYP/6-311+G(2d). Les fréquences sont en $cm^{-1}$ . Entre parenthèses sont reportées les intensités IR (en $km/mol$ ) et les intensités relatives entre crochets. Les données expérimentales sont mises entre accolades. . . . . | 149 |
| 3.11 | Les coefficients de la combinaison linéaire du singulet à couche ouverte en fonction des états de spin pure : $\Psi_{U_{nr.,S}} = a_S(S)\Psi_S + a_S(S+1)\Psi_{S+1} + \dots + a_S(S_{max})\Psi_{S_{max}}$ . . . . .   | 160 |
| 3.12 | Paramètres géométriques et énergétiques de $M_2O_2$ de forme rhombique ( $D_{2h}$ ). Les distances sont données en Å, les angles en degré et $\Delta E(BS - HS)$ en $kcal.mol^{-1}$ . . . . .   | 161 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 3.13 | Analyse vibrationnelles de $M_2O_2$ . Les fréquences sont en $\text{cm}^{-1}$ . Entre parenthèses sont reportées les intensités IR (en $\text{km/mol}$ ). (a) : Réf. [55], (b) : Réf. [56] et (c) : Réf. [57]. . . . .                               | 166 |
| 3.14 | La contamination ( $\mathcal{A}_S(S')$ ) du singulet à couche ouverte en fonction des états de spin pure: $\Psi_{U_{nr.,S}} = a_S(S)\Psi_S + a_S(S+1)\Psi_{S+1} + \dots + a_S(S_{max})\Psi_{S_{max}}$ d'où $\mathcal{A}_S(S') = a_S^2(S')$ . . . . . | 171 |
| 3.15 | Écart énergétique (en $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) entre ${}^2B_{2u}$ et ${}^2A''$ de l'anion $\text{Cu}_2\text{O}_2^-$ . . . . .  | 174 |
| 3.16 | Énergies (en $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) des 6 premiers états électroniques de $\text{Co}_2\text{O}_2$ calculés en MCSCF avec 16 électrons dans 11 orbitales actives. . . . .   | 181 |
| 3.17 | Données structurales de l'état singulet et comparaison avec les prédictions semiempiriques. . . . .  | 182 |
| 3.18 | Comparaison entre les fréquences calculées pour l'état fondamental en MCSCF/Wachters (16/11), et les données expérimentales. . . . .   | 183 |
| 3.19 | Énergies calculées pour $\text{Co}_2\text{O}_2$ (espace actif de 16 orbitales avec 26 électrons). Classement des états suivant l'énergie MCSCF à gauche, suivant l'énergie MRCI à droite. . . . .  | 185 |
| 3.20 | Tableau comparatif des données spectroscopiques. Les intensités infrarouges relatives sont reportées entre parenthèses. . . . .  | 188 |
| 3.21 | Quelques propriétés caractéristiques de l'état singulet antiferromagnétique. Les énergies sont en $\text{kcal.mol}^{-1}$ . . . . .   | 190 |
| 3.22 | Propriétés d'isomérisation. Les énergies sont en $\text{kcal.mol}^{-1}$ . . . . .  | 190 |
| 3.23 | Relation entre la multiplicité de $\text{M}_2\text{O}_2$ (Haut-spin) avec la configuration électronique de centre métallique. Les énergies sont en $\text{kcal.mol}^{-1}$ . . . . .  | 198 |

## Résumé

Cette thèse propose une stratégie de calcul pour étudier les oxydes des métaux de transition de la première série à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle consiste en la validation d'une méthode de calcul sur un système donné en reproduisant au mieux les observations expérimentales, puis son utilisation pour compléter nos connaissances des propriétés spectroscopiques et de la réactivité de ces systèmes. A partir de l'étude en matrice de gaz rare des produits de la réaction de Ni,  $\text{Ni}_2+\text{O}_2$  par spectroscopie d'absorption, nous avons rassemblé un ensemble de données expérimentales pertinentes sur les oxydes  $\text{NiO}_2$  et  $\text{Ni}_2\text{O}_2$ . Pour le premier, dont l'état fondamental du complexe  $\eta^2$  faisait l'objet de publications contradictoires, nous avons fourni une description générale de la réactivité en accord avec celle de l'expérience. Nous avons notamment mis en évidence les deux chemins réactionnels possibles, thermique (à partir des réactifs dans leurs états fondamentaux) et photochimique, de la formation du composé final, le produit de l'insertion ONiO. Le cas de  $\text{Ni}_2\text{O}_2$  nous a poussés à développer une méthode particulière. Ce composé est caractérisé par un couplage antiferromagnétique avec de la densité de spin non nulle portée par les deux centres métalliques. Pour traiter ce cas avec une méthode monoréférence, nous avons conçu une procédure dans laquelle un calcul « *Broken Symmetry* », suivi de l'analyse de la fonction d'onde contaminée ainsi obtenue et de la valeur moyenne  $\langle S^2 \rangle$ , ont permis d'ajuster la fraction d'échange  $HF$  dans la fonctionnelle hybride utilisée pour décrire des observables expérimentaux. Cette procédure a été employée pour traiter les dioxydes de type  $\text{M}_2\text{O}_2$  (avec  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) et observer l'évolution de leurs propriétés en fonction du centre métallique. L'état singulet antiferromagnétique a été trouvé comme état fondamental pour tous ces oxydes, excepté dans le cas de  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ . L'interaction antiferromagnétique entre les deux atomes de cuivre n'est pas suffisamment élevée pour favoriser la structure rhombique antiferromagnétique que l'on observe pour les autres métaux. Nous avons montré que la stabilité de ces oxydes est essentiellement due à l'interaction de superéchange entre les centres métalliques et le ligand diamagnétique ( $\text{O}^{2-}$ ). En accord avec ce schéma, nous avons établi, par une étude topologique des fonctions locales  $\rho(\mathbf{r})$  et  $ELF$ , que les dioxydes bimétalliques doivent être considérés comme  $(\text{M}^{2+})_2(\text{O}^{2-})_2$ .

