



HAL
open science

Processus de formation de complexes moléculaires et/ou d'activation de liaisons chimiques doubles ou triples dans les réactions $M_2 + L$ ($M = Ti, Pd$; $L = CO, N_2$), $Co_2O_2 + O_2$ et des oxydes cationiques monométalliques hydratés: structure électronique et chemin réactionnel par la théorie de la fonctionnelle de la densité dans son formalisme >

Sidi Mohamed Ould Souvi

► **To cite this version:**

Sidi Mohamed Ould Souvi. Processus de formation de complexes moléculaires et/ou d'activation de liaisons chimiques doubles ou triples dans les réactions $M_2 + L$ ($M = Ti, Pd$; $L = CO, N_2$), $Co_2O_2 + O_2$ et des oxydes cationiques monométalliques hydratés: structure électronique et chemin réactionnel par la théorie de la fonctionnelle de la densité dans son formalisme >. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT : 2010PA066222 . tel-00815319

HAL Id: tel-00815319

<https://theses.hal.science/tel-00815319>

Submitted on 18 Apr 2013

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Chimie physique et théorique
Ecole Doctorale de chimie physique et chimie analytique de paris centre (ED388)

Présentée par

M. Sidi Mohamed Ould Souvi

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Processus de formation de complexes moléculaires et/ou
d'activation de liaisons chimiques doubles ou triples dans les
réactions $M_2 + L$ ($M = Ti, Pd$; $L = CO, N_2$), $Co_2O_2 + O_2$ et des
oxydes cationiques monométalliques hydratés :**

**Structure électronique et chemin réactionnel par la théorie de la
fonctionnelle de la densité dans son formalisme**

« *Unrestricted Broken Symmetry* ».

soutenue le 15/07/2010 devant le jury composé de :

Pr. Esmail Alikhani	Directeur de thèse
Pr. Majdi Hochlaf	Rapporteur
Dr. Philippe Maitre	Rapporteur
Pr. Carlo Adamo	Examineur
Dr. David Lauvergnat	Examineur
Dr. Christine Lepetit	Examinatrice
Dr. Laurent Manceron	Examineur
Dr. Andréas Savin	Examineur

Remerciements

Ce travail a été fait au sein du L.A.D.I.R (*Laboratoire de Dynamique Interactions et Réactivité*) à l'Université Pierre et Marie Curie. Je tiens à remercier les deux directeurs successifs ; Philippe Colombari pour m'avoir accueilli, puis Esmail Alikhani, pour l'accueil et l'encadrement. Je saisis l'occasion pour lui exprimer ma profonde gratitude pour l'encouragement, les précieux conseils et surtout la pédagogie et la patience dont il a fait preuve pour me faire partager le savoir et la rigueur scientifique qui sont les siens. Je lui suis grandement reconnaissant.

Que les rapporteurs de cette thèse, Messieurs Majdi Hochlaf et Philippe Maître ainsi que les membres du jury, Carlo Adamo, David Lauvergnat, Christine Lepetit, Laurent Manceron et Andréa Savin trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de faire partie du jury.

Je témoigne également ma gratitude envers les collègues expérimentateurs Benoit Tremblay, Jean Pierre Perchard, Laurent Manceron du LADIR et Detlef Schröder de Prague ainsi qu'à nos collègues théoriciens Peter Reinhardt du LCT et V. Staemmler pour leur collaboration constructive, leur disponibilité pour toutes les discussions scientifiques ainsi que pour les conseils les plus amicaux qu'ils ont su me donner. Je les remercie infiniment.

Je souhaite vivement adresser mes particuliers remerciements à Bruno Madebène pour son soutien inestimable durant ces trois années de thèse, ainsi qu'à toute la famille « LADIR » Nelly Lacome, Claude Pepe, Lahouari Krim, Pierre Asselin, Emilie-Laure Zins Marie-Thérèse Hartock sans oublier les jeunes, Pascale, David, Manuela, Fayçal, Claire, Ludovic, Mylène, Prasad, Martine, Sophie, Cherif, Cédric... pour leur soutien et surtout l'ambiance très exceptionnelle et amicale qui règne au sein du laboratoire.

NB : J'ai acquis mes premières connaissances en chimie théorique grâce aux cours et au stage du Master 2 Physico-Chimie Moléculaire à l'Université Paris 11, je tiens à remercier tous les enseignants et les membres du laboratoire LCP (Laboratoire de Chimie Physique), en particulier David Lauvergnat, Michèle Desoutter-Lecompte, Mehran Mostafavi, Bernard Levy et Pascal Pernot.

Table des matières

Introduction générale	3
Première partie : Modèles et approximations	9
Introduction	11
Chapitre I : Méthodes Ab Initio	17
I-1 Le formalisme Restreint : “Restricted Hartree-Fock” RHF	18
I-1-a) Principe	18
I-1-b) Exemple : La molécule H_2 selon RFH/Base minimale	21
I-2 Le formalisme Non-Restreint : “Unrestricted Hartree-Fock” (UHF)	24
I-2-a) Principe	24
I-2-b) Exemple : La molécule H_2 selon UFH/Base minimale	25
I-3 Les Méthodes Post Hartree-Fock	29
I-3-a) Interaction de Configuration (CI)	29
I-3-b) Méthode MCSCF et MRCI	31
I-3-c) Théorie de la perturbation de Møller-Plesset (MP_n)	32
I-3-d) La méthode du cluster couplé : Coupled-Cluster (CC)	34
Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	37
II-1 Modèle de Thomas-Fermi	38
II-2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	38
II-2-a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn	39
II-2-b) Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	40
II-3 Formalisme de Kohn-Sham : DFT-KS	42
II-4 Les trous de Coulomb et de Fermi	44
II-5 Fonctionnelle universelle	45
II-6 Potentiel effectif	46
II-7 Les grandes familles de fonctionnelle	47
II-7-a) Approximation locale	47
II-7-b) Approximation non-locale	48
II-7-c) Fonctionnelles Hybrides	53
II-8 Problème de «Self-Interaction Error»	55
II-9 Approche UDFT-BS	57
II-9-a) Exemple: La molécule H_2 selon UDFT-BS	57
II-9-b) Contamination: une interprétation dans le cadre UDFT-BS	58
II-9-c) Exemple: V_2O_4 à l'équilibre	61
Chapitre III : Modèles et approximations utilisés dans cette thèse	63
III-1 Logiciels utilisés	63
III-2 Modèles et approximations utilisés	63
Références	67
Seconde Partie: Complexes bimétalliques	71
Chapitre IV : La réactivité du dimère de palladium vis-à-vis de CO	73
IV-1 Introduction	73

IV-2	Les réactifs : modélisation des paramètres spectroscopiques	74
IV-2-a)	L'atome Pd.....	74
IV-2-b)	Le dimère Pd ₂	75
IV-2-c)	La diatomique CO	78
IV-2-d)	La diatomique N ₂	79
IV-2-e)	La molécule PdCO	80
IV-3	La molécule Pd ₂ CO	82
IV-3-a)	Les minima.....	82
IV-3-b)	Les chemins réactionnels	86
IV-3-c)	L'analyse vibrationnelle	88
Chapitre V :	Pd ₂ N ₂ : structure électronique, processus d'isomérisation et analyse vibrationnelle de.....	91
V-1	Analyse structurale	91
V-2	Chemin réactionnel	92
V-3	Analyse vibrationnelle.....	94
	Références	107
Troisième partie:	Réactions d'insertion bimétalliques	109
Chapitre VI :	La réactivité du dimère Ti ₂ vis-à-vis de CO. Comparaison avec Ti ₂ N ₂	111
VI-1	Introduction	111
VI-2	Résultats expérimentaux	112
VI-3	Résultats théoriques	112
VI-3-a)	<i>Les minima: structures et énergies</i>	112
VI-3-b)	<i>Structure électronique de l'état fondamental</i>	114
VI-3-c)	<i>Comparaison entre Ti₂(³Δ_g)+CO=OTi₂C(¹A₁) et Ti₂(³Δ_g)+N₂=NTi₂N(¹A_g)</i>	116
VI-3-d)	<i>Effet du second ligand: OTi₂C + CO</i>	119
Chapitre VII :	Co ₂ O ₄ : structure électronique, processus d'isomérisation et analyse vibrationnelle	135
VII-1	Introduction	135
VII-2	Résultats expérimentaux	136
VII-3	Résultats théoriques	137
VII-3-a)	<i>Les minima: structures et énergies</i>	137
VII-3-b)	<i>Analyse vibrationnelle</i>	138
VII-3-c)	<i>Chemins réactionnels</i>	141
VII-3-d)	<i>Comparaison avec d'autres molécules V₂O₄</i>	142
	Références	175
Quatrième partie :	Espèces cationiques et DFT	177
Chapitre VIII :	Structure électronique et processus d'isomérisation des oxydes monométalliques cationiques hydratés : étude combinée expérimentale et théorique.....	179
VIII-1	Introduction	179
VIII-2	Résultats expérimentaux	180
VIII-3	Résultats théoriques	183
VIII-3-a)	<i>Les minima: structures et énergies</i>	183
VIII-3-b)	<i>L'analyse de population</i>	186
	Références	195
Conclusions et perspectives	197

Introduction
générale

L'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en chimie, en physique et en biologie a considérablement augmenté au cours des vingt dernières années et des milliers et des milliers d'articles ont démontré son pouvoir et son utilité dans le développement de la chimie conceptuelle, dans l'étude des propriétés structurales et spectroscopiques de systèmes complexes, dans la description des surfaces d'énergie potentielle, dans l'établissement des descripteurs de la réactivité chimique afin d'étudier qualitativement et quantitativement l'importance des phénomènes de surface et de procédés catalytiques, et aussi pour expliquer les différents mécanismes élémentaires qui régissent les processus chimiques.

Les principales raisons de ce succès peuvent se résumer de la manière suivante :

1. des résultats fiables pour un grand nombre de paramètres et de propriétés dans un large éventail de systèmes chimiques ;
2. la possibilité de traiter d'une manière fiable non seulement des systèmes organiques mais aussi inorganiques;
3. possibilité de prendre en compte les effets de corrélation dans un ensemble unique de calculs;
4. exigence modéré en ce qui concerne l'effort de calcul par rapport aux méthodes traditionnelles post Hartree-Fock;
5. son extension à la dynamique quantique et les calculs dépendants du temps;
6. couplage avec d'autres outils informatiques tels que la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire.

Tout cela ne signifie pas que les autres méthodes traditionnelles *ab-initio* peuvent être évacuées du champ de la chimie théorique et que les méthodes basées sur le modèle DFT sont une sorte de panacée universelle pour la chimie quantique. En fait, pour les systèmes de taille petite et moyenne, les méthodes post Hartree-Fock telles que les clusters couplés « coupled-clusters », l'interaction de configuration ou la théorie des perturbations dans leurs implémentations modernes sont assez précises pour continuer à être un point de repère pour consolider la fiabilité de la plupart des calculs théoriques. Il est à souligner que l'approche DFT souffre d'une série de problèmes intrinsèquement liés à la conception de la DFT (par exemple, la méthode de Kohn-Sham n'est valable, par définition, que pour l'état électronique fondamental) ou à la représentation du potentiel d'échange-corrélation avec de graves

conséquences sur la fiabilité des paramètres calculés (par exemple le traitement des états de transition et le croisement entre les surfaces de potentiel de spin différent, des liaisons hydrogène, Van der Waals, etc.)

Jusqu'à présent, le rapport entre les avantages et les inconvénients de l'utilisation de la DFT est certainement en faveur de ses qualités positives pour une large gamme de systèmes, y compris ceux qui contiennent des métaux et des métaux de transition en particulier. Pour cette raison, et également grâce à la disponibilité de différentes familles de potentiel d'échange-corrélation dans des codes de chimie quantique, l'étude des systèmes contenant des métaux dans le cadre de la DFT a considérablement augmenté au cours des dernières décennies.

D'un point de vue théorique, la description des composés chimiques avec plusieurs centres métalliques est un défi pour les méthodes de chimie quantique en général, et pour la DFT en particulier. En effet, les métaux, les métaux de transition en particulier, sont caractérisés par la présence de nombreux états de spin dans une fourchette étroite de l'énergie, et dans de nombreux cas présentent des configurations à couche ouverte dont le traitement nécessite l'utilisation de méthodes de type multiconfiguration très élaborées mais très lourdes à mettre en pratique. A ceci s'ajoute le fait que le traitement des effets relativistes devient obligatoire lorsqu'on souhaite étudier des métaux lourds, c'est-à-dire des métaux de transition au-delà de la famille $3d^n$. En outre, en raison du grand nombre d'électrons de valence, l'inclusion des effets de corrélation exige un coût élevé de calcul. Rien que la détermination de l'état fondamental d'un atome ou d'ion de métal de transition n'est pas un problème trivial pour les méthodes de la chimie quantique. Il est bien connu que la méthode traditionnelle de Hartree-Fock ne parvient pas à prédire correctement les propriétés des composés contenant un métal de transition et que les méthodes post-Hartree-Fock sont difficiles à appliquer en l'absence d'importantes ressources de calcul.

L'objectif principal de cette thèse est d'élaborer les conditions nécessaires et suffisantes pour une application fiable de la DFT aux composés contenant des métaux de transition. Afin de s'assurer de la fiabilité ainsi que de l'applicabilité de nos modèles théoriques, nous avons essayé, tout au long de ce travail, d'une part de confronter nos résultats aux données expérimentales (spectroscopie IR et spectrométrie de masse), et d'autre part aux résultats obtenus avec des méthodes hautement corrélées.

Les différents modèles de chimie quantique sont présentés dans la première partie de ce manuscrit qui se termine par une présentation détaillée de deux points importants de ce travail, à savoir le traitement de la corrélation statique et l'approche monodéterminante à « *symétrie brisée* ».

La 2^{ème} partie sera dédiée à l'étude de l'interaction métal-ligand conduisant seulement à la formation de complexes moléculaires dans le cas de $Pd_2 + CO$ et $Pd_2 + N_2$.

La 3^{ème} partie est consacrée à l'étude de l'activation de liaisons chimiques double et triple de C=O et N≡N par des dimères de titane et du dioxyde de cobalt.

Enfin, dans la 4^{ème} partie, nous présenterons les performances de la DFT pour l'étude des composés cationiques observés par la spectrométrie de masse.

Première partie :
Modèles
et
approximations

Introduction

La fonction d'onde d'un système donné, Ψ , est solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et non relativiste [R1,R2]. En tant que telle, Ψ n'a pas de sens physique. En revanche, le carré de son module correspond à la probabilité de trouver le système dans une configuration donnée.

La fonction d'onde d'un ensemble d'électrons (Fermions) doit satisfaire aux conditions suivantes :

Elle doit être fonction propre de l'Hamiltonien (\hat{H}) et par conséquent fonction propre de tous les opérateurs qui commutent avec \hat{H} , en particulier l'opérateur du spin au carré (\hat{S}^2) et l'opérateur projection du spin sur un axe donné (\hat{S}_z) [R3] ;

Pour respecter l'indiscernabilité des électrons, elle doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange des coordonnées de deux électrons [R4]. Par conséquent elle s'annule lorsque les coordonnées de deux électrons sont identiques.

Plusieurs méthodes ont été mise au point afin d'approcher la fonction d'onde des systèmes polyélectroniques. On en distingue deux grandes approches :

- Méthode *Liaison de Valence (Valence Bond, VB, en anglais)* [R5] : c'est elle qui introduit la notion de mésomérie entre formes limites.
- *Approche Orbitale* : chaque électron dans une molécule est décrit par une fonction monoélectronique, Orbitale Moléculaire (*OM*), obtenue elle-même par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO, en anglais*) :

$$\overset{OM}{\chi} = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b + c_c \varphi_c + \dots = \sum_{\alpha} \overset{OA}{c_{\alpha}} \varphi_{\alpha}$$

La matrice densité : les principales observables obtenues directement à partir de Ψ sont la densité électronique $\rho(r_1)$ et la densité de paire $\rho_2(r_1, r_2)$ [R6]:

$$\rho(r_1) = N \int \Psi^*(x_1, x_2 \dots x_N) \Psi(x_1, x_2 \dots x_N) ds_1 ds_2 dr_2 \dots ds_N dr_N$$

$$\rho_2(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(x_1 \dots x_N) \Psi(x_1 \dots x_N) ds_1 ds_2 ds_3 dr_3 \dots ds_N dr_N$$

où $x_i = (r_i ; s_i) = (x_i, y_i, z_i ; s_i)$ avec s_i comme coordonnée de spin de la particule i .

Les deux densités sont reliées entre elles par la relation $\rho(r_1) = \frac{2}{N-1} \int \rho_2(r_1, r_2) dr_2$.

On peut définir la densité $\rho(r_1)$ comme la probabilité de trouver un électron dans un volume élémentaire autour de la position r_1 . La densité de paire $\rho_2(r_1, r_2)$ correspond à la probabilité de trouver simultanément deux électrons dans deux volumes élémentaires autour des positions r_1 et r_2 , lorsque les autres électrons occupent tout l'espace.

On définit également la densité de probabilité conditionnelle comme la densité de probabilité de trouver un électron dans un volume élémentaire autour de la position r_2 sachant qu'il y a un autre électron dans un volume élémentaire autour de r_1 :

$$P(r_2 / r_1) = 2 \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{\rho(r_1)}$$

D'une manière générale, nous définissons la Matrice Densité d'ordre p , Γ_p , par :

$$\Gamma_p(x'_1, x'_2 \dots x'_p ; x_1, x_2 \dots x_p) = \binom{N}{p} \int \Psi^*(x'_1, x'_2 \dots x'_p, x_{p+1} \dots x_N) \Psi(x_1, x_2 \dots x_p, x_{p+1} \dots x_N) dx_{p+1} dx_N$$

Comme la fonction d'onde, Γ_p est antisymétrique dans chaque site de coordonnées $x'_1, x'_2 \dots x'_p$ et $x_1, x_2 \dots x_p$.

Si on intègre les éléments de la matrice densité sur les spins on obtient les densités électroniques du même ordre :

$$\int \gamma_1(r'_1, s_1 ; r_1, s_1) ds_1 = \rho(r'_1 ; r_1)$$

$$\int \Gamma_2(r'_1, r'_2, s_2 ; r_1, s_1, r_2, s_2) ds_1 ds_2 = \rho_{12}(r'_1, r'_2 ; r_1, r_2)$$

où γ_1 et Γ_2 représentent les matrices densité du premier et du second ordre.

Le principe variationnel : le principe variationnel stipule que la valeur moyenne de \hat{H} dans un état donné $|\tilde{\Psi}\rangle$ est toujours supérieure ou égale à celle de l'état fondamentale du système E_0 [R7] :

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \geq E_0$$

\hat{H} étant hermitien, ses fonctions propres forment une base orthonormée représentées par $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ avec $E_0 < E_1 < E_2 < \dots < E_n < \dots$ comme énergies propres. Les fonctions propres exactes étant inconnues, nous travaillons avec une fonction d'onde approchée $|\tilde{\Psi}\rangle$. En écrivant $|\tilde{\Psi}\rangle$ dans la base orthonormée des fonctions propre de \hat{H} on obtient :

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi} &= c_0\psi_0 + c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n, \dots \\ \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle &= \|c_0\|^2 \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle + \|c_1\|^2 \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle + \|c_2\|^2 \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle + \dots \\ \langle \hat{H} \rangle &= \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} = \tilde{E} = \frac{\|c_0\|^2 E_0 + \|c_1\|^2 E_1 + \|c_2\|^2 E_2 \dots}{\|c_0\|^2 + \|c_1\|^2 + \|c_2\|^2 \dots} \\ \Rightarrow \tilde{E} &\geq \frac{\|c_0\|^2 E_0 + \|c_1\|^2 E_0 + \|c_2\|^2 E_0 \dots}{\|c_0\|^2 + \|c_1\|^2 + \|c_2\|^2 \dots} \Rightarrow \tilde{E} \geq E_0 \end{aligned}$$

Approximations adiabatique et Born-Oppenheimer : étant donné que la masse du noyau le plus léger, celui de l'atome d'hydrogène, est à peu près deux milles fois plus lourde que celle d'un électron, on admet que les électrons vont rapidement s'adapter aux changements de position des noyaux. Pour une molécule, nous pouvons considérer un sous-système constitué uniquement des électrons subissant l'effet des noyaux en position fixe [R8,R9]. L'hamiltonien de ce sous-système (\hat{H}_e) diffère de celui du système total (électrons+noyaux) \hat{H} par la partie énergie cinétique des noyaux :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tot} &= \hat{H}_e + \hat{T}_N \\ \text{avec } \hat{H}_e &= -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} + \sum_\alpha \sum_\beta \frac{1}{R_{\alpha\beta}} \end{aligned}$$

L'énergie totale est alors : $E_{tot} = E_e + E_{nuc}$ avec E_e pour l'énergie électronique et Ψ_e pour la fonction d'onde électronique, respectivement valeur propre et fonction propre de l'hamiltonien électronique.

Dans l'expression de \hat{H}_e les indices i et j portent sur les électrons et α sur les noyaux, et les quatre termes, exprimés en unité atomique, correspondent respectivement à :

- énergie cinétique des électrons;
- énergie d'interaction noyaux-électrons;
- énergie d'interaction électron-électrons;
- énergie d'interaction noyaux-noyaux, fixe pour une géométrie donnée.

Nous supposons connaître les solutions propres $\varphi_0^e, \varphi_1^e, \varphi_2^e, \dots, \varphi_q^e, \dots$ et $E_0^e, E_1^e, E_2^e, \dots, E_q^e, \dots$ de \hat{H}_e pour chaque position des noyaux. Nous pouvons alors exprimer la fonction d'onde du système dans la base des fonctions électronique $\{\varphi_i^e\}$ soit :

$$\psi(r, R) = \sum_q \Phi_q^N(R) \varphi_q^e(r; R)$$

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R) \Rightarrow \hat{H} \sum_q \Phi_q^N(R) \varphi_q^e(r; R) = E \sum_q \Phi_q^N(R) \varphi_q^e(r; R)$$

Après multiplication par $\varphi_p^e(r; R)^*$ et intégration sur toutes les coordonnées des électrons on obtient :

$$\int \varphi_p^e(r; R)^* (\hat{H}_e + \hat{T}_N) \sum_q \Phi_q^N(R) \varphi_q^e(r; R) = E \sum_q \Phi_q^N(R) \int \varphi_p^e(r; R)^* \varphi_q^e(r; R)$$

$$(E_p^e - E + \hat{T}_N) \Phi_p^N(R) + \sum_q \left(\langle \varphi_p^e(r; R) | \hat{T}_N | \varphi_q^e(r; R) \rangle + \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \langle \varphi_p^e(r; R) | \hat{P}_\alpha | \varphi_q^e(r; R) \rangle \hat{P}_\alpha \right) \Phi_q^N(R) = 0$$

Cette dernière égalité a été obtenue en utilisant le développement ci-dessous de

l'action de $\hat{T}_N = -\sum_\alpha \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$ sur le produit de deux fonctions :

$$\left\{ \begin{aligned} \hat{T}_N \Phi_q^N(R) \varphi_q^e(r; R) &= -\sum_\alpha \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha \left(\varphi_q^e(r; R) \nabla_\alpha \Phi_q^N(R) + \Phi_q^N(R) \nabla_\alpha \varphi_q^e(r; R) \right) \\ &= -\sum_\alpha \frac{1}{2M_\alpha} \left(\nabla_\alpha \varphi_q^e(r; R) \nabla_\alpha \Phi_q^N(R) + \varphi_q^e(r; R) \nabla_\alpha^2 \Phi_q^N(R) + \nabla_\alpha \Phi_q^N(R) \nabla_\alpha \varphi_q^e(r; R) + \Phi_q^N(R) \nabla_\alpha^2 \varphi_q^e(r; R) \right) \\ &= -\sum_\alpha \frac{1}{2M_\alpha} \left(2\hat{P}_\alpha \varphi_q^e(r; R) \hat{P}_\alpha \Phi_q^N(R) + \varphi_q^e(r; R) \hat{T}_N \Phi_q^N(R) + \Phi_q^N(R) \hat{T}_N \varphi_q^e(r; R) \right) \end{aligned} \right.$$

Sachant que $\langle \varphi_p^e(r; R) | \hat{P}_\alpha | \varphi_p^e(r; R) \rangle = 0$, en faisant sortir l'indice p de la somme sur q cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} & \left(E_p^e - E + \hat{T}_N + \langle \varphi_p^e(r; R) | \hat{T}_N | \varphi_p^e(r; R) \rangle \right) \Phi_p^N(R) \\ & + \sum_{q \neq p} \left(\langle \varphi_p^e(r; R) | \hat{T}_N | \varphi_q^e(r; R) \rangle + \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \langle \varphi_p^e(r; R) | \hat{P}_\alpha | \varphi_q^e(r; R) \rangle \hat{P}_\alpha \right) \Phi_q^N(R) = 0 \end{aligned}$$

Approximation adiabatique : Dans une zone où les états électronique sont énergétiquement bien séparés, autrement dit en l'absence d'intersections coniques ou de croisements évités, on peut négliger tout couplage entre différents états dû à \hat{T}_N . Nous parlerons alors des surfaces adiabatiques :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \varphi_p^e(r; R) | \hat{T}_N | \varphi_q^e(r; R) \rangle + \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \langle \varphi_p^e(r; R) | \hat{P}_\alpha | \varphi_q^e(r; R) \rangle \hat{P}_\alpha = 0 \\ \Rightarrow \left(E_p^e - E + \hat{T}_N + \overbrace{\langle \varphi_p^e(r; R) | \hat{T}_N | \varphi_p^e(r; R) \rangle}^{=0 \Rightarrow BO} \right) \Phi_p^N(R) = 0 \end{array} \right.$$

Intersection conique : quand il y a une dégénérescence énergétique des états.

Croisement évité : si les noyaux se déplacent rapidement, des sauts entre surfaces ayant un caractère commun peuvent avoir lieu.

Approximation Born-Oppenheimer : nous pouvons également négliger l'effet de \hat{T}_N sur l'état $\varphi_p^e(r; R)$ ce qui revient à supposer que E_p^e définit à elle seule l'énergie potentielle permettant de décrire le mouvement des noyaux. On parle alors d'hypersurface adiabatique :

$$\langle \varphi_p^e(r; R) | \hat{T}_N | \varphi_p^e(r; R) \rangle = 0 \Rightarrow (E_p^e - E + \hat{T}_N) \Phi_p^N(R) = 0$$

Chapitre I : Méthodes Ab Initio

La méthode Hartree-Fock [R10-R12] propose d'approcher la fonction d'onde par un déterminant de Slater construit sur les fonctions mono électroniques χ_1, χ_2, \dots (spinorbitales) qui minimisent l'énergie (1).

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_i \langle \chi_i(1) | h_i | \chi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle \quad (1)$$

où h_i est l'opérateur mono-électronique et P_{12} l'opérateur de permutation des coordonnées des électrons 1 et 2 conséquence de l'antisymétrie de Ψ : $P_{12} | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle = | \chi_i(2) \chi_j(1) \rangle$.

Cette méthode consiste donc à chercher une « infinité » de fonctions monoélectroniques auxquelles correspondent une infinité de niveaux énergétiques monoélectroniques, dont les N niveaux énergétiquement les plus bas seraient occupés et dont les fonctions participent à la construction de la fonction d'onde de l'état fondamental du système. Les autres spinorbitales seront inoccupées et on les appelle « niveaux virtuels ». Tout déterminant contenant un ou plusieurs niveaux virtuels, constitue un état excité.

L'énergie d'un niveau monoélectronique donné, occupé ou virtuel, est constituée de deux parties : l'une cinétique et l'autre potentielle.

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + V_{eff}^i | \chi_i(1) \rangle \quad (2)$$

La partie cinétique correspond à la valeur moyenne de l'énergie cinétique que peut avoir un électron dans ce niveau. La deuxième partie de l'énergie correspond au potentiel exercé sur un éventuel électron occupant ce niveau. Ce potentiel est exercé aussi bien par les noyaux, que par les autres électrons occupant d'autres spinorbitales. Ainsi un niveau occupé subit l'effet de $N-1$ électrons, tandis qu'un virtuel subit celui de N électrons. L'opérateur potentiel effectif que subit un électron occupant une spinorbitale quelconque χ_i est donc:

$$V_{eff}^i = \sum_a -\frac{Z_a}{R_{1a}} + \sum_{j \neq i}^N \left(\chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \chi_j(2) \right) \quad (3)$$

L'opérateur de permutation dans la deuxième partie, répulsion électronique, résulte de l'antisymétrisation de la fonction d'onde Ψ et permet de corriger l'auto-interaction (*self-interaction* en anglais). D'ailleurs la minimisation de l'énergie (1) sous contrainte d'orthonormalité des spinorbitales montre que les spinorbitales qui minimisent l'énergie totale du système sont les fonctions propres d'un opérateur monoélectronique dit de « Fock » :

$$f(I)|\chi_i\rangle = \varepsilon_i |\chi_i\rangle$$

Les valeurs propres de cet opérateur sont les énergies des niveaux monoélectroniques données dans l'équation (2). L'opérateur de Fock s'écrit :

$$\hat{f}(I) = -\frac{1}{2}\nabla_I^2 + \hat{V}_{eff} = \hat{h}(I) + \sum_{occ} (\hat{J}_j(I) - \hat{K}_j(I)) \quad (4)$$

où les termes \hat{h}_I , \hat{J}_j et \hat{K}_j sont respectivement l'opérateur monoélectronique, l'opérateur de Coulomb et celui d'échange. L'opérateur de Fock dépend donc des positions des charges nucléaires mais aussi des formes des autres spinorbitales occupées. Il est donc fonction de ses propres solutions. C'est la raison pour laquelle on utilise la méthode du *champ auto cohérent* « *Self consistent field : SCF* » pour approcher les spinorbitales. L'énergie totale du système est donnée par :

$$E_0 = \sum_{occ} \langle \chi_i(I) | h_I | \chi_i(I) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{occ} \sum_{occ} \langle \chi_i(I) | J_j(I) - K_j(I) | \chi_i(I) \rangle \quad (5)$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ dans la deuxième partie permet d'éviter le double comptage de l'énergie biélectronique.

I-1 Le formalisme Restreint : “Restricted Hartree-Fock” RHF

I-1-a) Principe

Jusqu'à présent nous avons parlé des fonctions mono électroniques ou spinorbitales qui sont des fonctions de 4 variables (x, y, z, σ) dont 3 de positions et une de spin. En effet, les spinorbitales peuvent souvent être approchées en négligeant le couplage spin-orbite par le produit de deux fonctions, d'espace et de spin $\chi_i(r, \sigma) = \chi_i(r) \cdot w(\sigma)$.

Concernant la fonction de spin, il n'y a que deux fonctions possibles : α pour un électron dit de spin *up* et β pour un électron de spin *down*. Ces fonctions sont orthonormées :

$$\int \alpha^*(\sigma)\beta(\sigma)d\sigma = 0; \quad \int \alpha^*(\sigma)\alpha(\sigma)d\sigma = \int \beta^*(\sigma)\beta(\sigma)d\sigma = 1$$

Cette orthogonalité de deux fonctions de spin induit directement l'orthogonalité des spinorbitales de spin opposé, quelque soit la valeur du recouvrement de leurs parties spatiales. Autrement dit, deux électrons de spin opposé peuvent avoir la même fonction spatiale « Orbitale » : approche RHF (*Restricted Closed-Shell Hartree-Fock*).

Pour obtenir la fonction d'onde Ψ d'un système de N électrons, on aura juste à peupler les N/2 orbitales les plus basses en énergie. Et la nouvelle fonction d'onde dite Restricted s'écrit :

$$\Psi_R(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \bar{\chi}_1(1) & \dots & \chi_{n/2}(1) & \bar{\chi}_{n/2}(1) \\ \chi_1(2) & \bar{\chi}_1(2) & \dots & \chi_{n/2}(2) & \bar{\chi}_{n/2}(2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \chi_1(N) & \bar{\chi}_1(N) & \dots & \chi_{n/2}(N) & \bar{\chi}_{n/2}(N) \end{vmatrix} \quad (6)$$

Etant donné que l'énergie reste le seul critère physique lors de l'optimisation des spinorbitales et qu'elle ne dépend que de la partie spatiale, il serait commode de l'exprimer en fonction des orbitales et non en fonction des spinorbitales comme en (2). Pour ce faire il faudra exprimer les intégrales des operateurs de 6, 7 et 8 en fonction des orbitales.

1) L'opérateur monoélectronique \hat{h}_l

$$\begin{cases} \langle \chi_i(r_l, \sigma_l) | h_l | \chi_i(r_l, \sigma_l) \rangle = \langle \psi_i(r_l) \cdot w(\sigma_l) | h_l | \psi_i(r_l) \cdot w(\sigma_l) \rangle \\ \quad = \langle \psi_i(r_l) | h_l | \psi_i(r_l) \rangle \cdot \langle w(\sigma_l) | w(\sigma_l) \rangle = \langle \psi_i(r_l) | h_l | \psi_i(r_l) \rangle \end{cases} \quad (7)$$

2) L'opérateur de coulomb \hat{J}_j

$$\left\{ \begin{aligned}
\langle \chi_i(r_1, \sigma_1) | J_j | \chi_i(r_1, \sigma_1) \rangle &= \langle \psi_i(r_1) \cdot w(\sigma_1) | J_B | \psi_i(r_1) \cdot w(\sigma_1) \rangle \\
&= \langle \psi_i(r_1) \cdot w(\sigma_1) \psi_j(r_2) \cdot w'(\sigma_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(r_2) \cdot w'(\sigma_2) \psi_i(r_1) \cdot w(\sigma_1) \rangle \\
&= \langle \psi_i(r_1) \psi_j(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(r_2) \psi_i(r_1) \rangle \cdot \langle w(\sigma_1) | w(\sigma_1) \rangle \cdot \langle w'(\sigma_2) | w'(\sigma_2) \rangle \\
&= \langle \psi_i(r_1) \psi_j(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(r_2) \psi_i(r_1) \rangle = \langle \psi_i(r_1) | J_j | \psi_i(r_1) \rangle
\end{aligned} \right. \quad (8)$$

3) L'opérateur d'échange \hat{K}_j

$$\left\{ \begin{aligned}
\langle \chi_i(r_1, \sigma_1) | K_j | \chi_i(r_1, \sigma_1) \rangle &= \langle \psi_i(r_1) \cdot w(\sigma_1) | K_j | \psi_i(r_1) \cdot w(\sigma_1) \rangle \\
&= \langle \psi_i(r_1) \cdot w(\sigma_1) \psi_j(r_2) \cdot w'(\sigma_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(r_1) \cdot w'(\sigma_1) \psi_i(r_2) \cdot w(\sigma_2) \rangle \\
&= \langle \psi_i(r_1) \psi_j(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(r_1) \psi_i(r_2) \rangle \cdot \langle w(\sigma_1) | w'(\sigma_1) \rangle \cdot \langle w'(\sigma_2) | w(\sigma_2) \rangle \\
&= \begin{cases} \langle \psi_i(r_1) \psi_j(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(r_1) \psi_i(r_2) \rangle = \langle \psi_i(r_1) | K_j | \psi_i(r_1) \rangle & \text{si } w = w' \\ 0 & \text{si } w \neq w' \end{cases}
\end{aligned} \right. \quad (9)$$

On constate que pour deux spinorbitales de spin opposé l'échange est nul.

On peut alors déduire l'expression de l'opérateur mono électronique de Fock, dans le formalisme RHF, en fonction de ces orbitales :

$$f(I) = h(I) + \sum_j^{N/2} 2J_j(I) - K_j(I) \quad (10)$$

Nous pouvons maintenant exprimer l'énergie en fonction des orbitales, à partir de l'équation (5), en séparant la sommation en deux : une sommation sur les spinorbitales de spin α et une sur celles de spin β .

$$\begin{aligned}
E_0 &= \sum_{i:occup} \langle \chi_i(I) | h_i | \chi_i(I) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i:occup} \sum_{j:occup} \langle \chi_i(I) | J_j - K_j | \chi_i(I) \rangle \\
&= \sum_{i_\alpha}^{N_\alpha} \langle \chi_i(I) | h_i | \chi_i(I) \rangle + \sum_{i_\beta}^{N_\beta} \langle \bar{\chi}_i(I) | h_i | \bar{\chi}_i(I) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i_\alpha}^{N_\alpha} \sum_{j_\alpha}^{N_\alpha} \langle \chi_i(I) | J_j - K_j | \chi_i(I) \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{i_\alpha}^{N_\alpha} \sum_{j_\beta}^{N_\beta} \langle \bar{\chi}_i(I) | J_j - K_j | \bar{\chi}_i(I) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A_\beta}^{N_\beta} \sum_{B_\alpha}^{N_\alpha} \langle \bar{\chi}_i(I) | J_j - K_j | \bar{\chi}_i(I) \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{A_\beta}^{N_\beta} \sum_{B_\beta}^{N_\beta} \langle \bar{\chi}_i | J_j - K_j | \bar{\chi}_i \rangle
\end{aligned}$$

Sachant que pour un système à couche fermée $N_\alpha = N_\beta = N/2$ et $\psi_i^\alpha = \psi_i^\beta = \psi_i$ on obtient en remplaçant par les équations 7, 8 et 9

$$\begin{aligned}
E_0 &= 2 \sum_{i_\alpha}^{N_\alpha} \langle \psi_i(r_1) | h_i | \psi_i(r_1) \rangle + \sum_{i_\alpha}^{N_\alpha} \sum_{j_\alpha}^{N_\alpha} \langle \psi_i(r_1) | J_j - K_j | \psi_i(r_1) \rangle + \sum_{i_\alpha}^{N_\alpha} \sum_{i_\beta}^{N_\beta} \langle \psi_i(r_1) | J_j | \psi_i(r_1) \rangle \\
E_0 &= 2 \sum_i^{N/2} \langle \psi_i(r_1) | h_i | \psi_i(r_1) \rangle + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} \langle \psi_i(r_1) | 2J_B - K_B | \psi_i(r_1) \rangle
\end{aligned}$$

I-1-b) Exemple : La molécule H_2 selon RHF/Base minimale

Etudions le système H_2 dans son état fondamental (singlet), dans le cadre du formalisme RHF, en utilisant une base minimale (seulement deux fonctions de base).

Chacune de ces fonctions de base est centrée sur l'un de deux atomes d'hydrogène ϕ_1/H_1 et ϕ_2/H_2 .

Ces fonctions sont normées mais ne sont pas orthogonales. Elles ont donc une intégrale de recouvrement non nul : $\int \phi_1 \phi_2 d(r) = S_{12}$ et $\int \phi_1 \phi_1 d(r) = \int \phi_2 \phi_2 d(r) = 1$. La fonction d'onde RHF s'écrit :

$$\Psi_{RHF}^{H_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \bar{\psi}_1(1) \\ \psi_1(2) & \bar{\psi}_1(2) \end{vmatrix} = |\psi_1 \bar{\psi}_1\rangle \quad \text{où} \quad \begin{cases} \psi_1(r) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} (\phi_1 + \phi_2) \\ \psi_2(r) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} (\phi_1 - \phi_2) \end{cases}$$

$$\text{Avec } E_0 = 2 \langle \psi_1 | h_i | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | J_1 | \psi_1 \rangle = 2h_{11} + J_{11}$$

$$\begin{aligned}
E_0 &= \frac{I}{(I+S_{12})} \langle (\varphi_1 + \varphi_2) | h | (\varphi_1 + \varphi_2) \rangle + \frac{I}{2(I+S_{12})} \langle (\varphi_1 + \varphi_2) | J_1 | (\varphi_1 + \varphi_2) \rangle \\
&= \frac{I}{2(I+S_{12})} \left(\underbrace{2 \langle \varphi_1 | h | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 | h | \varphi_2 \rangle + 2 \langle \varphi_1 | h | \varphi_2 \rangle}_{h_{11} + h_{22} + 2h_{12}} + \right. \\
&\quad \left. \langle \varphi_1 | J_1 | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 | J_1 | \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_1 | J_1 | \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_2 | J_1 | \varphi_1 \rangle \right)
\end{aligned}$$

En remplaçant J_1 par son expression $J_1 = \psi_1^*(2)\psi_1(2)/r_{12}$ on obtient :

$$\begin{aligned}
E_0 &= \frac{I}{4(I+S_{12})^2} \{4(I+S_{12})[h_{11} + h_{22} + 2h_{12}] + \\
&\quad \langle \varphi_1(1)(\varphi_1(2) + \varphi_2(2)) | \frac{I}{r_{12}} | (\varphi_1(2) + \varphi_2(2))\varphi_1(1) \rangle + \\
&\quad \langle \varphi_2(1)(\varphi_1(2) + \varphi_2(2)) | \frac{I}{r_{12}} | (\varphi_1(2) + \varphi_2(2))\varphi_2(1) \rangle + \\
&\quad \langle \varphi_1(1)(\varphi_1(2) + \varphi_2(2)) | \frac{I}{r_{12}} | (\varphi_1(2) + \varphi_2(2))\varphi_2(1) \rangle + \\
&\quad \langle \varphi_2(1)(\varphi_1(2) + \varphi_2(2)) | \frac{I}{r_{12}} | (\varphi_1(2) + \varphi_2(2))\varphi_1(1) \rangle \} \\
\Rightarrow E &= \frac{I}{4(I+S_{12})^2} \{4(I+S_{12})[h_{11} + h_{22} + 2h_{12}] + \underbrace{\langle \varphi_1(1)\varphi_1(2) | \frac{I}{r_{12}} | \varphi_1(2)\varphi_1(1) \rangle}_{j_{11}} + \\
&\quad \underbrace{\langle \varphi_1(1)\varphi_1(2) | \frac{I}{r_{12}} | \varphi_2(2)\varphi_1(1) \rangle}_{(11/12)} + \underbrace{\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \frac{I}{r_{12}} | \varphi_1(2)\varphi_1(1) \rangle}_{(11/21)} + \\
&\quad \underbrace{\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \frac{I}{r_{12}} | \varphi_2(2)\varphi_1(1) \rangle}_{j_{12}} + \underbrace{\langle \varphi_2(1)\varphi_1(2) | \frac{I}{r_{12}} | \varphi_1(2)\varphi_2(1) \rangle}_{j_{12}} + \\
&\quad \underbrace{\langle \varphi_2(1)\varphi_1(2) | \frac{I}{r_{12}} | \varphi_2(2)\varphi_2(1) \rangle}_{(22/12)} + \underbrace{\langle \varphi_2(1)\varphi_2(2) | \frac{I}{r_{12}} | \varphi_1(2)\varphi_2(1) \rangle}_{(22/21)} + \\
&\quad \underbrace{\langle \varphi_2(1)\varphi_2(2) | \frac{I}{r_{12}} | \varphi_2(2)\varphi_2(1) \rangle}_{j_{22}} + \underbrace{\langle \varphi_1(1)\varphi_1(2) | \frac{I}{r_{12}} | \varphi_1(2)\varphi_2(1) \rangle}_{(12/11)} + \}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\langle \varphi_1(I)\varphi_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_2(2)\varphi_2(I) \rangle}_{k_{12}} + \underbrace{\langle \varphi_1(I)\varphi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(2)\varphi_2(I) \rangle}_{k_{12}} + \\
& \underbrace{\langle \varphi_1(I)\varphi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_2(2)\varphi_2(I) \rangle}_{(12/22)} + \underbrace{\langle \varphi_2(I)\varphi_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(2)\varphi_1(I) \rangle}_{(21/11)} + \\
& \underbrace{\langle \varphi_2(I)\varphi_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_2(2)\varphi_1(I) \rangle}_{k_{12}} + \underbrace{\langle \varphi_2(I)\varphi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(2)\varphi_1(I) \rangle}_{k_{12}} + \\
& \underbrace{\langle \varphi_2(I)\varphi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_2(2)\varphi_1(I) \rangle}_{(21/22)}
\end{aligned}$$

Etant donné les égalités $(12/22) = (21/22) = (22/12) = (22/21) = (21/11)$, l'énergie du système s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned}
E_0 &= \frac{1}{4(1+S_{12})^2} \left(4(1+S_{12})[h_{11}+h_{22}+2h_{12}] + j_{11} + j_{22} + 2j_{12} + 4k_{12} + 8(11/12) \right) \\
E_0 &= 2a^2 [h_{11}+h_{22}+2h_{12}] + a^4 [j_{11} + j_{22} + 2j_{12} + 4k_{12} + 8(11/12)] \quad \text{où} \quad a = [2(1+S_{12})]^{-\frac{1}{2}}
\end{aligned}$$

A une grande distance interatomique, toutes les intégrales dépendant du recouvrement tendent vers zéro, ce qui entraîne :

$$E_0 = h_{11} + h_{22} + \frac{j_{11} + j_{22}}{4} = 2h_{11} + \frac{1}{2} j_{11} = 2E(H) + \frac{1}{2} j_{11}$$

Comme le montre la figure suivante, à la dissociation, l'énergie RHF dépasse l'énergie exacte du système dissocié par la quantité $\frac{1}{2} j_{11}$.

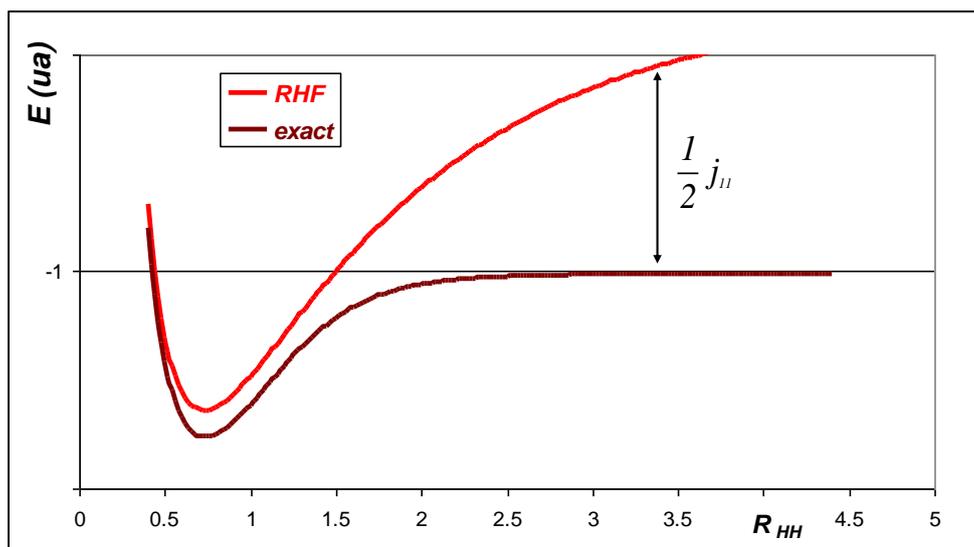


Figure 1 problème de corrélation statique (distance en Å)

La surestimation de l'énergie à la dissociation n'a pas une origine physique, mais résulte plutôt d'un problème algébrique lié à la représentation mono-déterminantale de la fonction d'onde. Ce défaut est appelé *Corrélation non-dynamique*, *Corrélation Statique* ou *Corrélation gauche-droite* lié à la présence de deux partenaires avec des configurations électronique à couche ouverte.

I-2 Le formalisme Non-Restreint : “Unrestricted Hartree-Fock” (UHF)

I-2-a) Principe

Afin de permettre une certaine prise en compte de la « corrélation statique » en réduisant les contraintes spatiales sur les électrons du système, le formalisme UHF permet aux électrons de spin α et ceux de spin β d'être décrits par deux suites d'orbitales différentes, $\psi_i^\alpha(r); \psi_j^\alpha(r); \dots$ et $\psi_i^\beta(r); \psi_j^\beta(r); \dots$. Chacune de ces suites forme une base orthonormée d'orbitales, mais aucune relation entre elles n'est imposée. L'orthogonalité entre des spin-orbitales décrivant deux électrons de spin opposé est assurée par la partie spin. Selon ce formalisme, l'opérateur de Fock s'écrit :

$$\begin{cases} f^\alpha(I) = h(I) + \sum_j^{N_\alpha} [J_j(I) - K_j(I)] + \sum_j^{N_\beta} J_j(I) \\ f^\beta(I) = h(I) + \sum_j^{N_\beta} [J_j(I) - K_j(I)] + \sum_j^{N_\alpha} J_j(I) \end{cases}$$

L'énergie correspondante s'exprime:

$$E_0 = \left[\begin{array}{l} \sum_i^{N_\beta} \langle \psi_i^\beta(r_1) | h_i | \psi_i^\beta(r_1) \rangle \\ + \sum_i^{N_\alpha} \langle \psi_i^\alpha(r_1) | h_i | \psi_i^\alpha(r_1) \rangle \end{array} \right] + \frac{1}{2} \left[\begin{array}{l} + \sum_i^{N_\alpha} \sum_j^{N_\beta} \langle \psi_i^\alpha(r_1) | J_j^\beta | \psi_i^\alpha(r_1) \rangle + \sum_i^{N_\beta} \sum_j^{N_\beta} \langle \psi_i^\beta(r_1) | J_j^\beta - K_j^\beta | \psi_i^\beta(r_1) \rangle \\ + \sum_i^{N_\beta} \sum_j^{N_\alpha} \langle \psi_i^\beta(r_1) | J_j^\alpha | \psi_i^\beta(r_1) \rangle + \sum_i^{N_\alpha} \sum_j^{N_\alpha} \langle \psi_i^\alpha(r_1) | J_j^\alpha - K_j^\alpha | \psi_i^\alpha(r_1) \rangle \end{array} \right]$$

La fonction d'onde UHF a l'inconvénient de ne pas être fonction propre de l'opérateur S^2 . On parle alors de la contamination de spin signifiant que la fonction d'onde UHF pourrait être écrite sous forme d'une combinaison linéaire de différentes fonctions propres de S^2 .

Pour les états électroniques de hautes multiplicités, la solution pure UHF est facilement obtenue, tandis que pour le singlet cette solution n'est pas si triviale, et les programmes convergent souvent vers des solutions RHF. L'existence de la solution UHF est toujours à rechercher au-delà de l'obtention de celle RHF. Nous allons traiter un exemple simple qui nous permettra de bien voir la différence entre les deux formalismes RHF et UHF.

1-2-b) Exemple : La molécule H_2 selon UHF/Base minimale

Une solution RHF étant également une solution UHF, on peut donc exprimer les spinorbitales en une combinaison linéaire de deux solutions RHF :

$$\begin{cases} \psi_1^\alpha(r) = \cos(\theta)\psi_1(r) + \sin(\theta)\psi_2(r) \\ \psi_1^\beta(r) = \cos(\theta)\psi_1(r) - \sin(\theta)\psi_2(r) \end{cases}$$

où θ est la seule variable pour ajuster la combinaison.

Pour $\theta = 0$, les orbitales *unrestricted* sont identiques à celles *restricted*. Si on remplace ψ_1 et ψ_2 par leurs expressions en φ_1 et φ_2 on obtient :

$$\begin{cases}
\psi_1^\alpha(r) = \cos(\theta) [2(I+S_{12})]^{-1/2} (\varphi_1 + \varphi_2) + \sin(\theta) [2(I-S_{12})]^{-1/2} (\varphi_1 - \varphi_2) \\
\psi_1^\beta(r) = \cos(\theta) [2(I+S_{12})]^{-1/2} (\varphi_1 + \varphi_2) - \sin(\theta) [2(I-S_{12})]^{-1/2} (\varphi_1 - \varphi_2)
\end{cases}$$

$$\begin{cases}
\psi_1^\alpha(r) = \left(\cos(\theta) [2(I+S_{12})]^{-1/2} + \sin(\theta) [2(I-S_{12})]^{-1/2} \right) \varphi_1 + \left(\cos(\theta) [2(I+S_{12})]^{-1/2} - \sin(\theta) [2(I-S_{12})]^{-1/2} \right) \varphi_2 \\
\psi_1^\beta(r) = \left(\cos(\theta) [2(I+S_{12})]^{-1/2} - \sin(\theta) [2(I-S_{12})]^{-1/2} \right) \varphi_1 + \left(\cos(\theta) [2(I+S_{12})]^{-1/2} + \sin(\theta) [2(I-S_{12})]^{-1/2} \right) \varphi_2
\end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \psi_1^\alpha(r) = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \\ \psi_1^\beta(r) = c_2 \varphi_1 + c_1 \varphi_2 \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} c_1 = a \cos(\theta) + b \sin(\theta) \\ c_2 = a \cos(\theta) - b \sin(\theta) \end{cases} \quad \text{où} \quad \begin{cases} a = [2(I+S_{12})]^{-1/2} \\ b = [2(I-S_{12})]^{-1/2} \end{cases}$$

D'après (21) l'énergie UHF de ce système est :

$$E_0 = \langle \psi_1^\alpha | h | \psi_1^\alpha \rangle + \langle \psi_1^\beta | h | \psi_1^\beta \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_1^\alpha | J_1^\beta | \psi_1^\alpha \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_1^\beta | J_1^\alpha | \psi_1^\beta \rangle$$

$$E_0 = \begin{cases} \langle \cos \theta \psi_1(r) + \sin \theta \psi_2(r) | h | \cos \theta \psi_1(r) + \sin \theta \psi_2(r) \rangle \\ + \langle \cos \theta \psi_1(r) - \sin \theta \psi_2(r) | h | \cos \theta \psi_1(r) - \sin \theta \psi_2(r) \rangle \\ + \frac{1}{2} \langle \cos \theta \psi_1(r) + \sin \theta \psi_2(r) | J_1^\beta | \cos \theta \psi_1(r) + \sin \theta \psi_2(r) \rangle \\ + \frac{1}{2} \langle \cos \theta \psi_1(r) - \sin \theta \psi_2(r) | J_1^\alpha | \cos \theta \psi_1(r) - \sin \theta \psi_2(r) \rangle \end{cases}$$

$$E_0 = 2 \cos^2 \theta h_{11} + 2 \sin^2 \theta h_{22}$$

$$+ \frac{1}{2} \left\langle \left(\cos \theta \psi_1(1) + \sin \theta \psi_2(1) \right) \left(\cos \theta \psi_1(2) - \sin \theta \psi_2(2) \right) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \left(\cos \theta \psi_1(2) - \sin \theta \psi_2(2) \right) \left(\cos \theta \psi_1(1) + \sin \theta \psi_2(1) \right) \right\rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \left\langle \left(\cos \theta \psi_1(1) - \sin \theta \psi_2(1) \right) \left(\cos \theta \psi_1(2) + \sin \theta \psi_2(2) \right) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \left(\cos \theta \psi_1(2) + \sin \theta \psi_2(2) \right) \left(\cos \theta \psi_1(1) - \sin \theta \psi_2(1) \right) \right\rangle$$

$$\Rightarrow E_0 = 2 \cos^2 \theta h_{11} + 2 \sin^2 \theta h_{22} + \cos^4 J_{11} + 2 \cos^2 \sin^2 (J_{12} - 2K_{12}) + \sin^4 J_{22}$$

La solution UHF correspondrait à la valeur de θ qui minimise cette énergie. Nous avons donc à résoudre l'équation :

$$E_0'(\theta_0) = \frac{d(E_0)}{d\theta} = 0; \quad \text{avec} \quad E_0''(\theta_0) = \frac{d^2(E_0)}{d\theta^2} \geq 0$$

C'est-à-dire chercher les valeurs θ_0 de l'angle qui annulent la dérivée première de l'énergie et pour lesquelles la dérivée seconde est positive.

$$\frac{dE_0}{d\theta} = 4 \cos \theta \sin \theta \left(h_{22} - h_{11} + \sin^2 \theta J_{22} - \cos^2 \theta J_{11} + (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) (J_{12} - 2K_{12}) \right)$$

Cette dérivée s'annule lorsque l'une des deux quantités suivantes s'annule

$$\frac{dE_0}{d\theta} = 0 \Rightarrow \begin{cases} A: 4 \cos \theta_1 \sin \theta_1 = 0 \\ B: h_{22} - h_{11} + \sin^2 \theta_2 J_{22} - \cos^2 \theta_2 J_{11} + (\cos^2 \theta_2 - \sin^2 \theta_2) (J_{12} - 2K_{12}) = 0 \end{cases}$$

La première s'annule quand $\theta_1 = 0$ ou $\theta_1 = \frac{\pi}{2}$ c'est-à-dire lorsque la solution UHF correspond à l'un de deux états singulet *restricted*, fondamental et doublement excité. Tandis que l'annulation de la deuxième partie donne :

$B = 0$:

$$\begin{aligned} & h_{22} - h_{11} + \sin^2 \theta_2 J_{22} - \cos^2 \theta_2 J_{11} + (\cos^2 \theta_2 - \sin^2 \theta_2) (J_{12} - 2K_{12}) = 0 \\ \Rightarrow & h_{22} - h_{11} + (1 - \cos^2 \theta_2) J_{22} - \cos^2 \theta_2 J_{11} + (2 \cos^2 \theta_2 - 1) (J_{12} - 2K_{12}) = 0 \\ \Rightarrow & h_{22} - h_{11} + J_{22} - J_{12} - 2K_{12} = \cos^2 \theta_2 (J_{22} + J_{11} - 2(J_{12} - 2K_{12})) \\ \Rightarrow & \cos^2 \theta_2 = \frac{h_{22} - h_{11} + J_{22} - J_{12} + 2K_{12}}{J_{22} + J_{11} - 2(J_{12} - 2K_{12})} = \frac{C}{D} = \eta \end{aligned}$$

Pour qu'il y ait une solution UHF il faut que $0 \leq \eta \leq 1$. En plus il faut que la dérivée seconde soit positive au point où la première s'annule.

$$\frac{dE_0}{d\theta} = 2 \sin 2\theta (C - D \cos^2 \theta) \quad \text{où} \quad \left\{ \begin{array}{l} C = h_{22} - h_{11} + J_{22} - J_{12} + 2K_{12} \\ \quad = \underbrace{h_{22} + J_{22}}_{\varepsilon_2} - \underbrace{h_{11} - J_{11}}_{-\varepsilon_1} + \underbrace{J_{11} - J_{12}}_{\geq 0} + 2K_{12} \\ \Rightarrow C \geq 2K_{12} \\ D = J_{22} + J_{11} - 2J_{12} + 4K_{12} \geq 4K_{12} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{C}{D} > 0$$

$$\exists \theta_2 \Rightarrow \frac{C}{D} \leq 1 \Rightarrow C - D \leq 0 \quad \text{Sinon} \quad \frac{C}{D} > 1 \Rightarrow C - D > 0$$

$$\frac{d^2 E_0}{d\theta^2} = 4 \cos 2\theta (C - D \cos^2 \theta) + 4D \sin^2 2\theta$$

$A = 0$:

$$\left[\frac{d^2 E_0}{d\theta^2} \right]_{\theta=\theta_1} = 4(C - D) = \begin{cases} \exists \theta_2 \Rightarrow \begin{cases} \theta_1 = \theta_2 \Rightarrow C - D = 0 \Rightarrow \text{POINT Selle} \\ \theta_1 \neq \theta_2 \Rightarrow C - D \leq 0 \Rightarrow \text{Maximum} \end{cases} \\ \nexists \theta_2 \Rightarrow C - D > 0 \Rightarrow \text{Minimum} \end{cases}$$

$B = 0$:

$$\left[\frac{d^2 E_0}{d\theta^2} \right]_{\theta=\theta_2} = 4 \cos 2\theta_2 \underbrace{(C - D \cos^2 \theta_2)}_{=0} + 4D \sin^2 2\theta_2 = 4D \sin^2 2\theta_2 \geq 0 \Rightarrow \text{Minimum}$$

En fait le rapport $\frac{C}{D} = \eta$ est toujours supérieur ou égale à la valeur limite 0.5 [R12], uniquement atteinte à la dissociation (distance internucléaire à l'infini). Il en résulte que l'angle de mélange reste dans l'intervalle $0 \leq \theta_2 \leq \frac{\pi}{4}$. D'après les équations ci-dessus on constate qu'on a toujours un seul minimum d'énergie par rapport à l'angle de mélange θ : si θ_2 existe, la solution UHF existe et RHF représente alors un maximum ou un point selle. En revanche si θ_2 n'existe pas, il n'y a pas de solution UHF, et la fonction d'onde *restricted* est stable, Figure 2-b.

L'existence de la solution θ_2 dépend des intégrales biélectroniques. Pour la plupart des petits systèmes, cette solution n'existe pas au voisinage de l'équilibre, comme c'est le cas pour la dissociation de H_2 Figure 2-a.

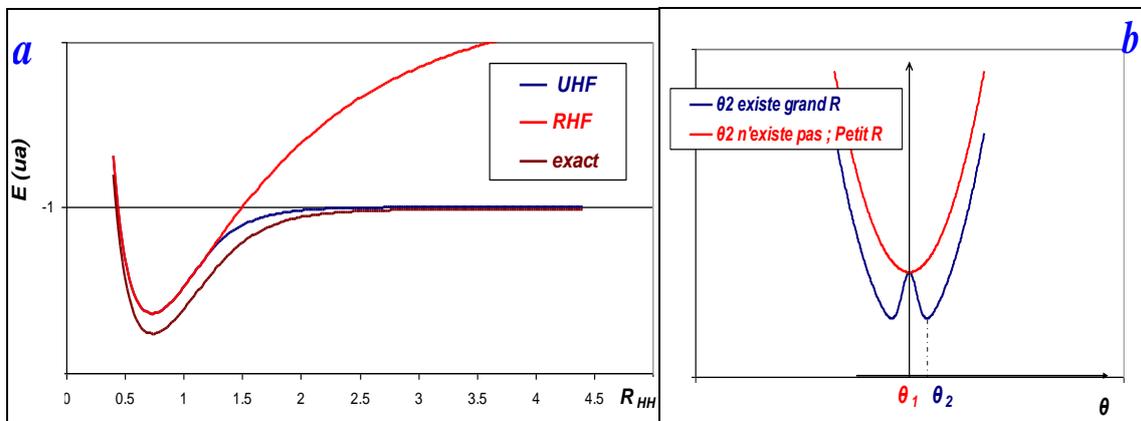


Figure 2 : a) le profil de potentiel selon RHF et UHF de l'équilibre à la dissociation. b) existence de la solution UHF

Dans la Figure 2, on constate qu'au voisinage de l'équilibre les deux courbes de potentiel *restricted* et *unrestricted* se superposent ce qui est dû à l'absence de la solution UHF correspondante à θ_2 . A partir d'une distance internucléaire donnée $R=1,2 \text{ \AA}$ les deux courbes commencent à se séparer. L'énergie UHF tend vers la valeur exacte $2E(H) = -1 ua$ tandis que l'énergie RHF continue à croître jusqu'à la limite $2E(H) + J/2$. La différence entre l'énergie HF et celle de l'énergie exacte est égale, par définition, à la corrélation électronique. Nous pouvons ainsi faire correspondre, tout au long du chemin de la dissociation, la différence entre l'énergie UHF et l'énergie exacte à la corrélation dynamique, tandis que la différence entre les énergies RHF et UHF correspondrait à la corrélation statique. Ainsi, ce système n'a pas de corrélation statique au voisinage de l'équilibre ; elle commence à avoir lieu là où la solution UHF existe (ici, pour une distance internucléaire supérieure à $1,2 \text{ \AA}$).

1-3 Les Méthodes Post Hartree-Fock

Le processus HF permet, d'une part d'obtenir une base monoélectronique orthonormée et supposée complète (*Limite HF*) permettant la description du comportement des électrons. Cependant, l'approximation monodéterminantale a comme effet de restreindre les électrons à être décrits uniquement par les orbitales occupées (un sous-espace), ce qui n'est valable que pour un système sans corrélation. Pour une solution physiquement satisfaisante il est nécessaire de lever cette contrainte et se servir de tout l'espace pour décrire la fonction d'onde du système.

Pour ce faire, différentes méthode Post-HF ont été proposées : *Configuration Interaction (CI)* ; *Many Body Perturbation Theory (MBPT)*; *Coupled-Cluster (CC)*...

1-3-a) Interaction de Configuration (CI)

Dans la méthode CI, la fonction d'onde exacte $|\Psi_{\text{Ful}}\rangle$ prend en compte tous les déterminants possibles, y compris le déterminant fondamental $|\Psi_{\text{HF}}\rangle$. Ainsi :

$$|\Psi_{\text{Ful}}\rangle = c_0 |\Psi_{\text{HF}}\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \frac{1}{2!} \sum_{abrs} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \frac{1}{3!} \sum_{abcrst} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \frac{1}{4!} \sum_{abcd} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots$$

Le déterminant simplement excité $|\Psi_a^r\rangle$ est obtenu en remplaçant la spinorbitale occupée χ_a par la spinorbitale virtuelle χ_r , dans le déterminant Ψ_{HF} . De la même façon les déterminants doublement excités $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ sont obtenus en remplaçant χ_a et χ_b par χ_r et χ_s et ainsi de suite pour tous les déterminants multiplement excités. Cependant nous pouvons faire la remarque que le déterminant Ψ_{HF} doit avoir le poids le plus important dans la combinaison de la fonction d'onde du système Ψ_{Full} .

Dans une première approximation, nous pouvons considérer qu'il serait raisonnable de tronquer, dans l'expression de Ψ_{Full} , tous les déterminants qui n'interagissent pas directement avec le déterminant fondamentale Ψ_{HF} .

$$\langle \Psi_{HF}^r | \hat{H} | \Psi_a^r \rangle = \langle \chi_a | \hat{f} | \chi_r \rangle = \delta_{ar} :$$

Théorème de Brillouin: « les déterminant simplement excités $|\Psi_a^r\rangle$ n'interagissant pas directement avec le déterminant de référence, $\langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_a^r \rangle = 0$ »

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle &= (\chi_a \chi_b | \chi_r \chi_s) \\ \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{abc}^{rst} \rangle &= \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{abcd}^{rstu} \rangle = \dots = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{\dots} \rangle = 0 \end{aligned}$$

Donc seuls les déterminants doublement excités interagissent avec le déterminant fondamental. Nous pouvons donc écrire la fonction d'onde approchée sous la forme :

$$\Psi_{ICD} = C_0 \Psi_{HF} + \sum_{a>b; s>t} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle$$

En fait, nous devons prendre en compte tous les déterminants excités car, même s'ils n'interagissent pas directement avec Ψ_{HF} , il existe toujours une interaction indirecte via les doublement excités. Par exemple, les doublement excités interagissent avec les quadruplement excités et les simplement excités. Ces derniers à leur tour interagissent avec les triplements excités. Ainsi, plus nous élargissons le domaine des déterminants excités pris en compte, mieux nous nous approchons de la bonne description de la fonction d'onde

exacte. Nous parlerons alors d'Interaction de Configuration Simple et Double (CISD), Simple, Double et Triple (CISDT) et Simple, Double, Triple et quadruple (CISDTQ) ...

Le formalisme CI tronqué pose quelques problèmes : problèmes de convergence, de cohérence en taille (*size-consistency*) et de non prise en compte de la corrélation statique.

Le problème de convergence peut efficacement être surmonté en utilisant les orbitales naturelles au lieu des orbitales canoniques de HF [R12]. On utilise souvent la correction Davidson [R13] pour tenir compte de la *size-consistency*.

En augmentant le nombre de déterminants dans le CI tronqué, on arrive à mieux tenir compte de la corrélation d'une manière générale. La corrélation statique, en particulier, reste plus sensible au caractère multiréférence de la fonction d'onde. Dans la section suivante, nous présenterons les méthodes multiréférences, qui permettent de corriger à la fois le problème de la *size-consistency* et celui de la corrélation statique.

I-3-b) Méthode MCSCF et MRCI

Les orbitales Hartree-Fock sont optimisées pour obtenir la fonction d'onde monodéterminantale dont l'énergie est la plus basse possible. Elles ne sont pas forcément les plus adaptées pour baisser l'énergie d'une fonction plus sophistiquée (multidéterminantale par exemple). Dans cette optique les fonctions d'onde MCSCF (*Multiconfiguration Self-Consistent Field*) ont été cherchées en optimisant simultanément les orbitales moléculaires et les coefficients des déterminants dans un CI tronqué. Les déterminants dont les coefficients supérieurs à un seuil donné, sont considérés comme références.

Le grand avantage de cette méthode est qu'elle permet de bien décrire la corrélation statique. La corrélation dynamique peut être efficacement prise en compte en effectuant des excitations à partir de tous les références ainsi obtenu. Nous parlerons alors des méthodes dites MRCI(SD) (*Multi-référence Configuration Interaction simple et double*) où les excitations sont induites via un CI sur les références, MR-ACPF (*Multi-référence Averaged Coupled-Pair Functional*) [R12-b] qui permet une meilleure satisfaction de la *size-extensivity*. Ces méthodes sont considérées comme les plus exactes, après la *Full CI*. Cependant leur mise en œuvre est très complexe, elle demande une large connaissance du domaine et reste très coûteuse en temps de calcul.

I-3-c) Théorie de la perturbation de Møller-Plesset (MP_n)

La méthode *interaction de configurations* est la suite la plus simple et logique, mathématiquement parlant, pour aller au delà de la méthode Hartree-Fock. Elle a l'avantage d'être variationnelle, mais en revanche elle présente l'inconvénient de ne pas être cohérente en taille, à cause de la troncature en excitation. Cependant la méthode de perturbation, bien qu'elle ne soit pas variationnel, elle est size consistent grâce au fait qu'elle tient en compte toutes les excitations à chaque ordre. Elle a été proposée à la base par Rayleigh et Schrödinger [R12]. Elle consiste à séparer l'Hamiltonien en deux parties : une dont on connaît les solutions et que l'on appelle l'Hamiltonien d'ordre zéro (\hat{H}_0). Et le reste de l'Hamiltonien « la source de la complexité » est considéré comme une perturbation (\hat{v}). C. Moller et M.S. Plesset [R14] ont proposé de considérer l'Hamiltonien Hartree-Fock comme \hat{H}_0 , d'où la notation *MPPT (Moller Plesset Perturbation Theory)*.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{v} \\ \hat{H}_0 &= \sum_i \hat{f}(i) = \sum_i \left(\hat{h}(i) + \sum_{occ} \hat{J}_a(i) - \hat{K}_a(i) \right) \\ \hat{v} &= \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_i \left(\sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{occ} \hat{J}_a(i) - \hat{K}_a(i) \right)\end{aligned}$$

Afin d'améliorer les solutions propres de \hat{H}_0 de telle façon qu'elles deviennent les plus proches possible des celles de l'Hamiltonien total \hat{H} , on introduit un paramètre λ qu'on mettra plus tard égale à l'unité. Ainsi l'Hamiltonien s'écrit

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{v}$$

Les fonctions propres de \hat{H}_0 sont l'état fondamental HF ainsi que tous les états excités (*i.e.* tout déterminant construit des N spin-orbitales, fonctions propres de \hat{f}). Les valeurs propres sont les sommes des énergies des spinorbitale dans chaque déterminant.

$$\hat{H}_0 \left| \psi_i^{(0)} \right\rangle = E_i^{(0)} \left| \psi_i^{(0)} \right\rangle \text{ avec } E_i^{(0)} = \sum_a^N \varepsilon_a^i$$

La fonction d'onde et l'énergie du système peuvent s'écrire en séries de Taylor en λ :

$$|\Phi\rangle = |\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\psi_i^{(3)}\rangle + \dots$$

$$E = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots$$

La norme de $|\Phi\rangle$ peut être choisie de telle façon que sa projection sur la fonction HF soit égale à l'unité $\langle \psi_i^{(0)} | \Phi \rangle = 1$. Ceci implique que les parties perturbations de $|\Phi\rangle$, $|\psi_i^{(1)}\rangle, |\psi_i^{(2)}\rangle, |\psi_i^{(3)}\rangle, \dots$ sont orthogonales à $|\psi_i^{(0)}\rangle$. Elles peuvent donc être décrites comme une combinaison linéaire des états excités Hartree-Fock.

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} c_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{n \neq i} c_n^{(1)} |n\rangle$$

$$|\psi_i^{(2)}\rangle = \sum_{n \neq i} c_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{n \neq i} c_n^{(2)} |n\rangle$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H} |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle = (\hat{H}_0 + v) (|\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\psi_i^{(3)}\rangle + \dots)$$

$$= (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots) (|\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\psi_i^{(3)}\rangle + \dots)$$

Cette égalité valable pour toute valeur de λ , elle l'est donc aussi pour chaque ordre de λ . Après la séparation des équations, suivant la puissance de λ , on obtient un système d'équations. On remplace les parties perturbations de la fonction d'onde $|\psi_i^{(1)}\rangle, |\psi_i^{(2)}\rangle, |\psi_i^{(3)}\rangle, \dots$ par leurs expressions en fonction des états excités, décrites ci-dessus. Ainsi l'énergie totale s'exprime en fonction des énergies des orbitales HF, les éléments de la matrice de représentation de \hat{v} dans la base des états HF et les coefficients $c_n^{(1)}; c_n^{(2)} \dots$. En particulier, nous avons :

$$E_i^{(0)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_i^{(0)} \rangle = \sum_a^{Ni} \epsilon_a^i = \sum_a h_{aa} + \sum_b (J_{ab} - K_{ab})$$

$$E_i^{(1)} = \langle i | \hat{v} | i \rangle = -\frac{1}{2} \sum_a \sum_b (J_{ab} - K_{ab})$$

$$\Rightarrow E_i^{(0)} + E_i^{(1)} = E_i^{HF}$$

$$\begin{aligned}
|\psi_i^{(I)}\rangle &= \sum_{n \neq i} c_n^{(I)} |n\rangle ; \quad c_n^{(I)} = \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{v} | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \frac{\langle n | \hat{v} | i \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \\
E_i^{(2)} &= \langle i | \hat{v} | \psi_i^{(I)} \rangle = \sum_{n \neq i} c_n^{(I)} \langle i | \hat{v} | n \rangle = \sum_{n \neq i} \frac{\langle n | \hat{v} | i \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \langle i | \hat{v} | n \rangle \\
\Rightarrow E_i^{(2)} &= \sum_{n \neq i} \frac{|\langle n | \hat{v} | i \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}
\end{aligned}$$

Nous constatons que la fonction d'onde tronquée au premier ordre ($|\psi_i^{(0)}\rangle + |\psi_i^{(I)}\rangle$) s'exprime en fonction de toute la base de déterminants HF. C'est également le cas à chaque ordre. Par comparaison avec les CI, nous pouvons dire que dans le cas de MPPT la troncature ne se fait pas dans l'espace de déterminant, puisque chaque déterminant est présent à tout ordre (>0), mais elle se fait plutôt dans la précision des poids de chaque déterminant C_n .

$$C_n = c_n^{(1)} + c_n^{(2)} + c_n^{(3)} + \dots + c_n^{(\infty)}$$

Ce poids n'est exacte que si l'on considère tous les ordres jusqu'à l'infini. Une troncature à un ordre donné n'affectera pas la propriété de la *size consistency* de la méthode. En revanche elle aura comme conséquence la violation du principe variationnel.

Par ailleurs, le fait que toutes les excitations sont effectuées à partir d'un seul déterminant (l'état fondamental HF) et pour lequel le poids est fixé d'avance $C_i = 1$, rend la méthode monoréférence, et par conséquence elle n'est pas bien adaptée pour tenir compte de la corrélation statique, sauf si on tient compte de tous les ordres.

Cependant des méthodes de perturbation multiréférences ont été développées, CASPT [R15] par exemple. Elles permettent de prendre en compte, d'une manière équilibrée, les deux sortes de corrélation : dynamique et statique.

I-3-d) La méthode du cluster couplé : Coupled-Cluster (CC)

Comme nous l'avons vu avec les méthodes CI et MPPT, les méthodes dites Post-HF cherchent toutes à tenir compte de la corrélation électronique en explorant l'espace des états excités avec des approches qui leurs sont appropriées. Dans la même logique la théorie du cluster couplé vise à obtenir la fonction d'onde exacte à partir de la fonction d'onde Hartree-Fock, via l'action d'un opérateur exponentiel [R16-R18]: $|\Psi_{CC}\rangle = e^T |\Psi_{HF}\rangle$ avec

Bien que cette méthode soit *très précise* et *size consistent*, elle a l'inconvénient d'être très couteuse en temps de calcul, mono-référence et de ne pas être variationnelle.

Pour avoir une idée du caractère multi-référence, Lee et al [R19] ont proposé une estimation, basée sur le poids des configurations mono excitées, connue sous le nom T1Diag :

$T_I = \frac{\|t_I\|}{\sqrt{N_{elec}}}$. Un autre critère a été proposé pour le même objectif, D1Diag [R20,R21]. Selon

des testes effectués sur plusieurs systèmes les méthodes mono référence cesseraient d'être applicables pour des systèmes dont le $T_I > 0.02$. Dans la méthodologie que nous proposerons plus tard pour l'étude de la réactivité des métaux de transition, ce critère, entre autres, est bien pris en considération.

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

En 1954 [R6], Löwdin avait montré que l'énergie d'un système à N électrons peut être calculée à partir de la matrice densité de deuxième ordre, car l'interaction électronique est une interaction à deux corps. Pour calculer la valeur moyenne d'une grandeur physique qui implique une interaction à p corps, nous aurons besoin de la matrice densité d'ordre p . Nous avons vu au début du premier chapitre les principales définitions et règles pour déduire la matrice densité d'un ordre donné à partir de celle d'ordre plus élevé:

$$\begin{aligned} \Gamma_{P-1}(x_1, x_2 \dots x_{P-1}) &= \frac{P}{N+1-P} \int \Gamma_P(x_1, x_2 \dots x_P) dx_P \\ \Rightarrow \gamma_1(x_1) &= \frac{2}{N-1} \int \Gamma_2(x_1, x_2) dx_2 \\ \int \gamma_1(r_1', s_1; r_1, s_1) ds_1 &= \rho(r_1'; r_1) \\ \int \Gamma_2(r_1', s_1, r_2', s_2; r_1, s_1, r_2, s_2) ds_1 ds_2 &= \rho_2(r_1', r_2'; r_1, r_2) \end{aligned}$$

L'énergie d'un système donné est la valeur moyenne de l'hamiltonien $E = \langle \hat{H} \rangle$.

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int \left[\hat{H} \rho_2(r_1', r_2'; r_1, r_2) \right]_{r_1'=r_1; r_2'=r_2} dr_1 dr_2 \\ &= \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 \rho_1(r_1'; r_1) \right]_{r_1'=r_1} dr + \int v(r_1) \rho_1(r_1) dr + \int \frac{\rho_2(r_1; r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \end{aligned}$$

En effet seule la partie bi-électronique de l'énergie exige la connaissance de la densité de paire $\rho_2(r_1; r_2)$, la partie mono-électronique peut être calculée à partir de la matrice densité de premier ordre pour l'énergie cinétique et la densité (élément diagonale de cette matrice densité de premier ordre) pour le potentiel externe.

Cependant, si nous pouvons déduire la densité de paire puis la densité électronique à partir de la fonction d'onde, le chemin inverse (remonter à la densité de $\rho_2(r_1; r_2)$ à partir de la densité $\rho(r_1)$) reste un challenge pour les chimistes théoriciens.

La Théorie de la Fonctionnelle est venue, via le premier théorème de Hohenberg et Kohn, apporter la preuve que l'énergie est bien une fonctionnelle de la densité électronique.

Ce qui implique que la densité de paire est aussi une fonctionnelle de la densité et que ce « fameux chemin inverse » existe bien et est unique.

Avant d'aller dans la nature et les détails de la DFT, nous présenterons dans l'ordre historique les plus importants points qui ont marqué l'évolution de cette théorie.

II-1 Modèle de Thomas-Fermi

Ce modèle est considéré comme la première tentative d'utilisation de la densité électronique pour donner l'énergie [R23-R25]. En effet, dans les termes classiques de l'énergie électronique (la répulsion coulombienne des électrons, le potentiel externe et l'énergie cinétique) seule l'énergie cinétique ne dépend pas directement de la densité mais plutôt du premier ordre de la matrice densité. Le point fort de ce modèle était donc de proposer une expression de l'énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité.

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871$$

Ce modèle a été principalement conçu pour étudier les atomes et il ne prévoit aucune contribution non classique dans l'énergie d'interaction électronique (l'échange ou la corrélation par exemple). Ainsi l'énergie totale Thomas-Fermi d'un atome de charge Z s'écrit :

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

En faisant la supposition que la densité de l'état fondamental minimise l'énergie, cette fonctionnelle est optimisée sous la contrainte : $\int \rho(r) dr = N$

II-2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [R25] démontrent, comme nous le verrons plus loin, que l'énergie est bien une fonctionnelle de la densité et qu'elle est également variationnelle vis-à-vis de cette densité.

Nous pouvons comprendre l'ampleur de la révolution qu'a provoquée cet article dans les milieux scientifiques, si on réalise que le calcul de n'importe quelle observable physique qui nécessitait la connaissance de la fonction d'onde de « $3N$ coordonnées» peut maintenant, selon cette théorie, se faire à partir de la densité de « 3 coordonnées».

II-2-a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Il existe une relation biunivoque entre la densité d'un état fondamental non dégénéré et le potentiel externe, ce qu'on note $V_{ext} \leftrightarrow \rho$, «le potentiel $V_{ext}(r)$ est une unique fonctionnelle de la densité $\rho(r)$ » [R25]. Ce théorème se démontre par l'absurde.

Supposons qu'on a deux potentiels externes qui diffèrent de plus d'une constante, $V_{ext} \neq V'_{ext} + c^{te}$, car si la seule différence est une constante les hamiltoniens correspondants auront les mêmes fonctions propres, la même fonction d'onde.

Supposons maintenant que ces deux potentiels induisent la même densité $V_{ext} \rightarrow \rho$ et $V'_{ext} \rightarrow \rho$.

Les hamiltoniens correspondants à ces deux potentiels s'écrivent :

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \\ \hat{H}' &= \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \hat{H} = \hat{H}' + \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}$$

Soient Ψ et Ψ' les fonctions d'onde fondamentales correspondantes à \hat{H} et \hat{H}' avec les énergies propres E_0 et E'_0 respectivement. D'après le principe variationnel :

$$\left\{ \begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \\ \Rightarrow E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H}' + V - V' | \Psi' \rangle \\ \Rightarrow E_0 &< E'_0 + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \\ \Rightarrow E_0 &< E'_0 + \int (V - V') \rho(r) dr \end{aligned} \right\} \text{ et } \left\{ \begin{aligned} E'_0 &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle \\ \Rightarrow E'_0 &< \langle \Psi | \hat{H}' - (V - V') | \Psi \rangle \\ \Rightarrow E'_0 &< E_0 - \langle \Psi | V - V' | \Psi \rangle \\ \Rightarrow E'_0 &< E_0 - \int (V - V') \rho(r) dr \end{aligned} \right\}$$

En additionnant les deux inégalités finales gauche et droite, on obtient l'absurdité :

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0$$

On en conclut que le potentiel externe est une unique fonctionnelle de la densité, et comme $V_{ext}(r)$ définit l'hamiltonien, nous pouvons dire que tout l'état fondamentale est unique fonctionnelle de densité et nous écrivons :

$$E[\rho] = F_{univ}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

où $F_{univ}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle, fixe pour n'importe quel système, qui, avec le potentiel externe, détermine l'hamiltonien.

$$F_{univ}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle$$

Cependant, dans le cas du potentiel externe colombien (dû aux noyaux), l'utilisation de l'hypothèse $V_{ext} \neq V'_{ext} + cte$ et $\rho = \rho'$ viole le théorème de *Kato* qui relie les charges des noyaux Z_α , et donc le potentiel colombien, à la densité électronique via la relation :

$$\left[\frac{d}{dr}(\rho(r)) \right]_{r=R_\alpha} = -2Z_\alpha \rho(\vec{R}_\alpha)$$

En revanche, l'énoncé du théorème de Hohenberg et Kohn reste valide notamment en raison du théorème de *Kato*.

II-2-b) Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

D'après le premier théorème, la fonction d'onde Ψ et toute observable qui en découle sont fonctionnelles de la densité. Le deuxième théorème met en évidence le fait que l'énergie est variationnelle vis-à-vis de la densité [R25]. C'est-à-dire que si $\rho(r)$ est la densité de l'état fondamental et que $\rho'(r)$ est une densité approché, nous pouvons toujours écrire :

$$E[\rho(r)] < E[\rho'(r)]$$

Etant donné que la fonctionnelle universelle est fixe pour un système donné, nous pouvons dire que l'énergie change selon le potentiel externe et nous écrivons :

$$E_V[\rho] = F_{univ}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

Si la densité était exacte, l'énergie $E_V[\rho]$ ci-dessous serait celle de l'état fondamental. Supposons maintenant qu'on a un système de N électrons avec le potentiel externe V_{ext} , la densité $\rho(r)$ et la fonction d'onde exacte Ψ . L'énergie peut alors s'exprimer comme fonctionnelle de la fonction d'onde ou fonctionnelle de la densité :

$$\begin{cases} E_V[\Psi] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle \\ E_V[\rho] = F_{univ}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \end{cases}$$

Pour une fonction approchée du même système Ψ' l'énergie correspondant est, d'après le principe variationnel, supérieur à celle fondamentale :

$$E_V[\Psi'] = \langle \Psi' | T + U | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | V_{ext} | \Psi' \rangle > E_V[\Psi]$$

Nous pouvons supposer que Ψ' correspond à un état fondamental du système sous l'effet d'un autre potentiel externe V'_{ext} , il existe donc une densité $\rho'(r)$ associée à cet état fondamental Ψ' et l'énergie approchée ci-dessus peut s'écrire comme fonctionnelle de cette nouvelle densité:

$$\begin{aligned} E_V[\Psi'] &= F_{univ}[\rho'(r)] + \int V_{ext}\rho'(r)dr = E_V[\rho'(r)] > E_V[\Psi] = E_V[\rho(r)] \\ &\Rightarrow E_V[\rho'(r)] > E_V[\rho(r)] \end{aligned}$$

L'énergie est ainsi variationnelle vis-à-vis de la densité à condition d'appliquer l'exacte fonctionnelle universelle. L'optimisation de l'énergie devra se faire sous la contrainte $\int \rho(r)dr = N$. Il suffit donc de définir cette fonctionnelle universelle $F_{univ}[\rho]$ [R26].

Malheureusement c'est loin d'être une facile tâche, définir la $F_{univ}[\rho]$ exacte revient à résoudre d'équation de Schrödinger. Nous avons donc recours à l'approximation pour approcher cette fonctionnelle.

Dans les prochaines sections nous exposerons les différentes familles de fonctionnelles de la densité approximant la fonctionnelle universelle.

II-3 Formalisme de Kohn-Sham : DFT-KS

Nous venons de voir que l'énergie d'un système donné est variationnelle vis-à-vis de la densité, et que ce qui reste à faire sera d'approcher la fonctionnelle universelle $F_{univ}[\rho]$. Nous discuterons dans cette section cette problématique de $F_{univ}[\rho]$ mais nous parlerons également de certaines contraintes sur le choix du « *guess* » permis de la densité, la densité d'essai initiale dans le processus SCF.

La démonstration ci-dessus du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, concernant le principe variationnel de densité, est valide à condition que la densité approchée $\rho'(r)$ soit accessible à partir d'une raisonnable fonction d'onde Ψ' (antisymétrique). Afin de ne pas violer ce principe l'ensemble des densités électroniques d'essai impliquées doivent être accessibles à partir de fonctions d'onde raisonnables. Cette contrainte est connue sous le nom de la *N-représentabilité*. Dans une base orthonormée d'orbitales moléculaires $\{\psi_i\}$, la condition suffisante et nécessaire pour qu'une densité soit N-représentable, est selon [R27] :

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2$$
$$\sum_i n_i = N; \quad 0 \leq n_i \leq 1$$

D'autre part, la partie cinétique de la fonctionnelle universelle pose souvent un problème, dû au fait que l'énergie cinétique ne dépend pas seulement des éléments diagonaux de la matrice densité de première ordre mais aussi des éléments hors-diagonaux. Elle est ainsi sensible à la corrélation électronique. Plusieurs modèles, comme celui de Thomas et Fermi, ne permettent pas de bien calculer cette énergie cinétique même pour un système non physique sans interaction.

En utilisant une fonction d'onde anti-symétrisée, un déterminant de Slater Φ_{KS} , pour décrire le système sans interaction, Kohn et Sham [R28] arrivèrent à obtenir une densité N-représentable. Cette fonction d'onde de système sans interaction est solution de l'Hamiltonien Kohn Sham appelé également l'hamiltonien de système sans interaction \hat{H}_{si} .

$$\hat{H}_{si} = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{si}(i) \right) = \sum_i^N h_{si}(i)$$

Cet hamiltonien est une somme des opérateurs mono électroniques. La partie potentielle V_{si} peut être choisie de telle façon que la densité de ce système fictif soit égale à celle du système réel. L'avantage majeur de cette méthode est que l'énergie cinétique du système fictif est correctement décrite. La différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif devrait donc être prise en compte dans l'expression du potentiel V_{si} . Ainsi V_{si} devra décrire non seulement les termes classiques, répulsion électronique et potentiel externe, mais également les nouveaux termes suivant : l'échange, la corrélation et la partie de l'énergie cinétique dépendante de l'interaction électronique.

$$V_{si} = V_{ext} + V_{ee} + V_{xc}$$

Où le dernier terme contient tous les termes non-classiques.

En analogie avec l'hamiltonien de Fock, les fonctions propres de \hat{H}_{si} sont connues. Elles sont, tout simplement, les déterminants construits avec les fonctions monoélectroniques solutions propre de l'opérateur \hat{h}_{si} . Ces fonctions sont appelées, spinorbitales Kohn Sham.

$$\hat{h}_{si} |\psi_{KS}\rangle = \varepsilon_{KS} |\psi_{KS}\rangle$$

Ainsi l'obtention de ces orbitales Kohn Sham se fait avec une procédure similaire à celle conduisant aux orbitales Hartree-Fock, en remplaçant l'opérateur de Fock \hat{f} par \hat{h}_{si} . La densité ainsi obtenue s'exprime en fonction des orbitales Kohn Sham occupées, c'est-à-dire les N ψ_{KS} les plus basses en énergie.

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_{KS}^i|^2$$

Cependant, il a été montré [R27] que la contrainte d'optimisation $\int \rho(r) dr = N$ peut être ramenée à une contrainte d'ortho normalité des orbitales ψ_{KS} . Comme nous le verrons plus loin, l'opérateur \hat{h}_{si} est fonction de ces propres solutions ψ_{KS} . La recherche des meilleures orbitales ψ_{KS} se fera donc par un processus itératif, SCF, exactement comme dans la méthode Hartree-Fock.

II-4 Les trous de Coulomb et de Fermi

Dans la premier chapitre nous avons défini la densité de probabilité conditionnelle comme étant la densité de probabilité de trouver l'un des $N-1$ électrons dans un volume élémentaire dr_2 autour de la position r_2 sachant qu'il y a déjà un électron dans dr_1 autour de r_1 . On écrit :

$$P(r_2 / r_1) = 2 \cdot \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{\rho(r_1)}$$

Pour un système sans interaction la probabilité de trouver un élément à une position donnée ne dépend pas des positions des autres éléments. Par conséquent la densité de paire s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho_2(r_1, r_2) &= \frac{1}{2} \rho(r_1) \cdot \rho(r_2) \\ \Rightarrow P(r_2 / r_1) &= \rho(r_2) \\ \Rightarrow P(r_2 / r_1) - \rho(r_2) &= 0 \end{aligned}$$

On définit la quantité $h_{xc}(r_1; r_2) = P(r_2 / r_1) - \rho(r_2)$ qui est fonction de toute sorte d'interaction entre les éléments de système : égale à zéro pour un système sans interaction, pour un système d'électrons cette quantité est appelée le trou d'échange corrélation, elle mesure les contributions à P_{cound} dues aux effets de self-interaction, d'échange et de la corrélation. La densité de paire s'exprime en fonction de cette quantité comme suit [R27]:

$$\rho(r_1; r_2) = \frac{1}{2} [\rho(r_1) h_{xc}(r_1; r_2) + \rho(r_1) \rho(r_2)]$$

Si on intègre cette équation sur la coordonnée r_2 et en utilisant la relation entre la densité et la densité de paire :

$$\begin{aligned} \int \rho(r_1; r_2) dr_2 &= \frac{1}{2} \rho(r_1) \left[\int h_{xc}(r_1; r_2) dr_2 + \int \rho(r_2) dr_2 \right] \\ \Downarrow & \qquad \qquad \qquad \Downarrow \qquad \qquad \qquad \Downarrow \\ \frac{(N-1)}{2} \rho(r_1) &= \frac{1}{2} \rho(r_1) \left[\int h_{xc}(r_1; r_2) dr_2 + N \right] \end{aligned}$$

Après simplification on obtient la contrainte de normalisation $\int h_{xc}(r_1; r_2) dr_2 = -1$. Le trou contient la charge d'un électron. Ce trou est séparé en deux trous appelés trou d'échange h_x et trous de corrélation h_c . Les contraintes de normalisation des ces trous sont :

$$h_{xc}(r_1; r_2) = h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(r_1; r_2) + h_c(r_1; r_2); \quad \begin{cases} \int h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(r_1; r_2) dr_2 = -1 \\ \int h_c(r_1; r_2) dr_2 = 0 \end{cases}$$

Ainsi la recherche de la fonctionnelle universelle revient à chercher la fonctionnelle qui permet de bien approcher ces trous.

II-5 Fonctionnelle universelle

D'après ce qu'on vient de voir, nous pouvons remonter à la densité de paire à partir de la densité électronique à condition de connaître l'expression du trou d'échange et de la corrélation. En supposant que ce soit le cas, l'énergie bi-électronique exacte d'un système, dont la densité $\rho(r)$ est connue, s'écrit :

$$V_{ee} = \int \frac{\rho(r_1; r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 = \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1) h_{xc}(r_1; r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2}_{E_{xc}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2}_{J(\rho)}$$

En plus d'après le premier théorème de Hohenberg et Kohn l'énergie du système a comme expression :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= F_{univ}[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ F_{univ}[\rho] &= T[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \end{aligned}$$

Dans le cadre Kohn Sham la fonctionnelle universelle s'écrit sous la forme :

$$F_{univ}[\rho_{KS}] = T_{KS}[\rho_{KS}] + J[\rho_{KS}] + E_{xc}[\rho_{KS}]$$

avec $E_{xc}[\rho_{KS}]$ sensée inclure la différence entre l'anergie cinétique du système réel et celle du système fictif.

II-6 Potentiel effectif

Comme dans le processus Hartree-Fock, le potentiel fictif Kohn-Sham qui donne la bonne densité doit être obtenu par la minimisation variationnelle de l'énergie du système réel sous la contrainte $\int \rho(r) dr = N$. Cette minimisation peut se faire suivant la méthode d'Euler-Lagrange dont l'équation s'écrit sous la forme :

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left(\int \rho(r) dr - N \right) \right\} = 0$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange. Nous pouvons alors en déduire l'équation d'Euler :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta F_{univ}[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{ext}(r)$$

Dans le cadre Kohn Sham, l'équation s'écrit en remplaçant la fonctionnelle universelle par son expression ci-dessus.

$$\mu = \frac{\delta T_{KS}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \underbrace{\int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2}_{V_H(r)} + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}}_{V_{xc}(r)} + V_{ext}(r)$$

Ainsi le potentiel fictif de Kohn et Sham est :

$$V_{si} = V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{ext}(r)$$

L'équation Kohn-Sham peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{h}_{si} \psi_{KS}^{(i)}(r) &= \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{si} \right] \psi_{KS}^{(i)}(r) = \\ & \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{ext}(r) \right] \psi_{KS}^{(i)}(r) = \varepsilon_{KS}^{(i)} \psi_{KS}^{(i)}(r) \end{aligned}$$

Comme nous l'avons précisé précédemment cet opérateur dépend des spinorbitales via les deux potentiels $V_H(r)$ et $V_{xc}(r)$ ce qui exige la résolution itérative de cette équation. Une fois cette équation résolue, nous pouvons calculer l'énergie des deux systèmes fictif et réel.

L'énergie du système sans interaction n'est autre que la somme des énergies des orbitales

$$\text{Kohn-Sham occupées : } E_{si} = \sum_{occ} \varepsilon_{KS}^{(i)} .$$

Cependant l'énergie du système physique est, comme dans le cas de Hartree-Fock, différente de cette somme. Elle a comme expression :

$$E = \sum_{occ} \varepsilon_{KS}^{(i)} - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int V_{xc}\rho(r) dr$$

II-7 Les grandes familles de fonctionnelle

Différentes approches ont été proposées pour tenir compte de l'énergie d'échange et/ou de la corrélation [R29].

En 1951, Slater [R30] propose de remplacer l'échange non local dans l'opérateur de Fock par un échange locale « potentiel d'échange » inspiré du modèle de gaz uniforme d'électrons. La méthode est connue sous le nom de *Xα approximation*. Elle permet d'écrire l'équation de Fock sous la forme :

$$\left[-\frac{1}{I} \nabla^2 + V_{ext}(r_1) + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 + V_{X\alpha}(r_1) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

$$V_{X\alpha}(r) = -\frac{3}{2} \alpha \left\{ \frac{3}{\pi} \rho(r) \right\}^{\frac{1}{3}}$$

Slater avait fixé le coefficient $\alpha = 1$, mais K. Schwarz [R31,R32] a introduit par la suite α comme variable ajustable pour chaque atome pour reproduire l'énergie Hartree-Fock.

II-7-a) Approximation locale

Kohn et Sham proposèrent de prendre le modèle de gaz uniforme d'électrons pour approcher la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

$$\tilde{E}_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{gaz.unif}(\rho(r)) dr$$

Cette fonctionnelle est écrite comme une somme de deux fonctionnelles séparées, l'une d'échange ; l'autre de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{gaz\ unif}(\rho(r)) = \varepsilon_x^{gaz\ unif}(\rho(r)) + \varepsilon_c^{gaz\ unif}(\rho(r))$$

La partie échange donne, à une constante près, le potentiel d'échange de la méthode $X\alpha$ de Slater (avec $\alpha = \frac{2}{3}$). Elle a donc la forme :

$$\varepsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left\{ \frac{3}{\pi} \rho(r) \right\}^{\frac{1}{3}} \Rightarrow V_x^{LDA}(r) = \frac{\delta E_x^{LDA}}{\delta \rho} = -\left\{ \frac{3}{\pi} \rho(r) \right\}^{\frac{1}{3}}$$

Cependant, la partie corrélation a été obtenue par Ceperley et Alder en 1980, grâce aux calculs de Monte Carlo Quantique. Son expression est remarquablement compliquée [R33].

Du point de vue mathématique les fonctionnelle LDA ont le point fort de satisfaire les conditions de normalisation des trous.

Utiliser cette approche pour étudier des atomes et des molécules revient à supposer que pour ce genre d'interaction les contributions d'échange et de corrélation soient suffisamment locales pour un volume infiniment petit d'un système dont la densité est hétérogène, pour qu'on puisse appliquer les règles de modèle « gaz homogène d'électrons ». Ainsi, on obtient la valeur moyenne en intégrant sur tout l'espace : d'où la nomination LDA (*Local-Density Approximation*). Une telle approximation peut apparaître, en quelque sorte, grossière mais les résultats qu'elle donne sont d'une précision relativement satisfaisante [R27,R34-R37] pour certains de systèmes, en particulier les solides. Bien que plusieurs améliorations de la LDA aient été proposées [R38-R42], ce type de fonctionnelle ne peut pas rendre compte la variation rapide de la densité électronique dans les molécules : d'où l'idée d'une correction du gradient de la densité.

II-7-b) Approximation non-locale

Afin de tenir compte des petites inhomogénéités de la densité, on exprime la fonctionnelle d'échange et de corrélation à la fois en fonction de la densité et de son gradient. La première méthode de ce genre était GEA, (*Gradient Expansion Approximation*) [R43-R45] dont la fonctionnelle prend la forme :

$$\tilde{E}_{xc}^{GEA} = \underbrace{\int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{gaz\ unif}(\rho(r)) dr}_{E_{xc}^{LDA}} + \int B_{xc}(\rho(r)) X^2(r) dr \quad \text{avec} \quad X = \frac{|\nabla \rho|}{(\rho)^{\frac{2}{3}}}$$

L'utilisation de cette famille avec cette forme a été un échec [R46]. Par exemple elle donne une énergie de corrélation positive pour les atomes. La principale cause de cet échec est que la fonction $X(r)$ diverge asymptotiquement. Ce qui cause une violation des certaines contraintes physiques telles que la normalisation des trous et la négativité du trou d'échange « de Fermi », propriétés déjà satisfaites dans l'approximation locale.

Afin de contourner ce problème, Perdew [R46,R47] a proposé une approche qu'on peut qualifier de pragmatique. Elle consiste à annuler les contributions positives au trou de Fermi, et de tronquer ensuite les trous de telle façon qu'ils respectent les contraintes de normalisation, -1 et 0, pour le trou de Fermi et celui de Coulomb respectivement.

Les fonctionnelles ainsi obtenues ont été appelées GGA, *Generalized Gradient Approximation*. Elles ont la forme générale :

$$\tilde{E}_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \tilde{\varepsilon}_{xc}(\rho(r); |\nabla\rho|) dr$$

Comme la fonctionnelle d'échange-corrélation est traditionnellement donnée sous forme d'une somme : $E_{xc} = E_x + E_c$, nous avons alors pour la partie d'échange :

$$\tilde{E}_x^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_x^{gaz\ unif}(\rho(r)) f(\zeta) dr$$

où f est un facteur d'amélioration, *enhancement factor*, et ζ est une variable sans dimension:

$$\zeta = \frac{|\nabla\rho|^2}{\left(2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\right)^2 \rho^{\frac{8}{3}}}$$

Les fonctionnelles de corrélation sont de forme plus compliquée. Nous citerons plus loin les expressions de quelques unes des plus connues.

Nous pouvons classer les différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation selon deux grandes «écoles» de conception :

- **L'empirisme** : cette stratégie défendue principalement par Alex Becke, est bien résumée dans le raisonnement employé par Becke lui-même en 1997 [R48] : “ *The basic philosophy of fitting the exchange-correlation functional to experimental data is sound in principle, since the Kohn-Sham formalism is complete and perfectly rigorous. [...] Whether the underlying, universal functional dependence is obtained*

from purely theoretical arguments (very difficult), or from fits to experimental data (much more practical), is entirely irrelevant. [...] In short, the object we are trying to fit is known to exist”.

- **Le rationalisme** : proposé par J. Perdew, qui dit [R49] : “[...] approximate functionals should be developed from first principles by incorporating known exact constraints, and [...] if enough constraints are satisfied, all physical properties will come out right by themselves.”

Comme exemple de fonctionnelles empiriques, nous présentons la fonctionnelle de Becke, B88x [R50] :

$$f_{B88x}(\zeta) = 1 + \frac{a\zeta}{1 + b\sqrt{\zeta} \sinh^{-1} \left[2(6\pi^2)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\zeta} \right]}$$

cette fonctionnelle contient un paramètre, $a=0.2743$, obtenu par ajustement aux énergies d’échanges exactes des gaz rares, et un paramètre $b = \frac{9a}{4\pi}$, permettant d’améliorer la vérification du comportement asymptotique exacte, soit :

$$E_x[\rho] = -\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)}{r} dr \quad \text{quand } r \rightarrow \infty$$

Ce qui ne reflète malheureusement pas la vérifié, car lorsque $r \rightarrow \infty$ le potentiel d’échange varie comme $\tilde{V}_x \approx -\frac{C}{r^2} \neq -\frac{1}{r}$.

Comme exemple de l’école « rationalisme » nous présentons la fonctionnelle d’échange de Perdew et Wang. PW86x [R47], qui ne contient aucun paramètre empirique. Le *facteur d’amélioration* prend la forme du polynôme suivant :

$$f_{PW86x}(\zeta) = \left(1 + 1.296\zeta + 14\zeta^2 + 0.2\zeta^3 \right)^{\frac{1}{15}}$$

Les même auteurs ont par la suite amélioré cette fonctionnelle, PW91x [R51,R52], surtout en lui faisant vérifier la contrainte de Lieb-Oxford. Cette contrainte stipule que

l'énergie d'échange devrait rester supérieure ou égale à une valeur seuil donnée en fonction de l'échange LDA, $E_x \geq 2.273E_x^{LDA}$ [R54]. L'expression du *facteur d'amélioration* est alors :

$$f_{PW91x}(\zeta) = 1 + \frac{\left[a_1 + (C_x - a_1)e^{-100\zeta} \right] \zeta - a_2 \zeta^2}{1 + b_1 \sqrt{\zeta} \sinh^{-1}(b_2 \sqrt{\zeta}) + a_2 \zeta^2}$$

où $C_x = 10/81$; $a_1 = 0.2743$; $a_2 = 0.004$; $b_1 = 9a_1/(4\pi)$ et $b_2 = 2(6\pi^2)^{\frac{1}{3}} b_1$.

C'est alors en raison de cette complexité que John Perdew, Kieron Burke, et Matthias Ernzerhof [R55] ont procédé à une simplification de cette fonctionnelle pour donner naissance à une nouvelle fonctionnelle d'échange, PBE_x, dans laquelle seules les propriétés importantes énergétiquement ont été retenues. Le facteur d'amélioration contient alors seulement deux paramètres $a = 0.21951$ et $b = 0.2730$, il prend donc la forme :

$$f_{PBE_x}(\zeta) = 1 + \frac{a\zeta}{1 + b\zeta}$$

Plus récemment, C. Adamo et V. Barone ont proposé une version modifiée de la fonctionnelle d'échange PBE_x, notée comme mPBE [R56], permettant d'améliorer les performances numérique [R57] :

$$f_{mPBE_x}(\zeta) = 1 + C_1 \frac{\zeta}{1 + k\zeta} + C_2 \left[\frac{\zeta}{1 + k\zeta} \right]^2$$

avec $C_1 = 0.21951$, $C_2 = -0.015$ et $k = 0.157$ dont deux sont déterminés avec les conditions de la fonctionnelle PBE_x et le troisième paramètre est ajusté sur les énergies d'échange des atomes des première et seconde périodes.

La fonctionnelle de corrélation GGA la plus populaire est celle de Lee, Yang et Parr, notée LYP [R58]. Elle a été obtenue à partir de la fonction de Colle et Salvetti [R59], ajustée sur la corrélation de l'atome d'hélium. Elle contient quatre paramètres empiriques, comme le montre la formule :

$$\tilde{E}_c[\rho] = -\int a \frac{1}{1+d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_w + \frac{1}{9} \left(t_w + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \right) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} dr$$

où $t_w = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} - \nabla^2 \rho \right)$, $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$, $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$, $d = 0.349$

En suivant la méthode pragmatique, coupure dans l'espace directe puis la normalisation de trous de coulomb, Perdew et Wang ont proposé la fonctionnelle de corrélation PW91c[R60]. Comme PW91x, elle ne contient pas de paramètre empirique. Elle a été, ensuite, simplifiée par Perdew, Burke, et Ernzerhof pour donner PBEc[R55].

A priori on peut combiner n'importe quelle fonctionnelle d'échange avec n'importe quelle fonctionnelle de corrélation, mais utiliser un couple échange-corrélation conçu par la même école et/ou qui sont au même niveau d'approximation serait recommandée. Les combinaisons des fonctionnelles GGA les plus utilisées sont :

$$\begin{aligned} PW91 &= PW91x + PW91c \\ PBE &= PBE_x + PBE_c \\ BP &= B88x + P86c \\ BLYP &= B88x + LYP_c \end{aligned}$$

D'autres fonctionnelles d'échange GGA ont été créées. Parmi elles, certaines sont faites pour des objectifs bien précis, cibler une catégorie de composés chimiques (organométalliques, par exemple) ou encore un genre d'interaction chimique (liaison hydrogène, interaction à longue portée...). Nous pouvons citer, par exemple, les fonctionnelles de Truhlar [R61] adaptées aux interactions faibles.

En comparaison avec la LDA, les fonctionnelle GGA améliorent, en générale, les énergies de liaison, les longueurs des liaisons et elles permettent une « meilleure » description des liaisons hydrogène.

Enfin la GGA constitue une amélioration dans l'approche de la fonctionnelle universelle par rapport à la LDA, mais dans certains domaines elle reste limitée. Cette limitation est principalement due à la troncation dans le développement de la densité en série de Taylor. Une façon de surmonter ce problème est d'utiliser des fonctionnelles qui ne sont pas seulement dépendantes du gradient de la densité mais aussi du Laplacien de la densité ou bien de la densité de l'énergie cinétique. On parle alors des fonctionnelles Méta-GGA et elles ont la forme générale :

$$\tilde{E}_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} [\rho(r); \nabla \rho(r); \tau(r)] dr$$

$$\text{avec } \tau(r) = \frac{1}{2} \sum_i^{N_{occ}} |\nabla \chi_i(r)|^2$$

Plusieurs fonctionnelles Méta-GGA ont été proposées : A.D. Becke [R62], J.B. Krieger, J. Chen, G.J. Iafrate, A. Savin (KCIS) [R63], J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan et P. Blaha (PKZB) [R64], J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, et G. E. Scuseria (TPSS) [R65], T. van Voorhis, G.E. Scuseria, [R66]

Nous prenons en exemple les fonctionnelles PKZB et TPSS. Dans l'approximation PKZB l'échange est ajusté, via deux paramètres, sur les énergies d'atomisation et la corrélation corrige partiellement la self-interaction. Elle améliore l'estimation de l'énergie d'atomisation. En revanche les géométries et les fréquences de vibration sont moins bien estimées. La fonctionnelle TPSS corrige ces tendances et améliore aussi la description des liaisons hydrogène. En plus la fonctionnelle d'échange n'est plus ajustée sur l'expérience, et son potentiel prend une valeur finie au noyau [R49,R65] (une propriété exacte vérifiée en LDA mais pas en GGA).

II-7-c) Fonctionnelles Hybrides

Etant donné que la méthode Hartree-Fock permet de calculer l'échange exact (non local), il semble donc raisonnable qu'on cherche à combiner cet échange exact avec celui de la DFT (local). Il faut cependant souligner le fait qu'on ne peut pas remplacer totalement l'échange DFT par l'échange HF, car le trou d'échange DFT devra, par définition, contenir une partie de l'énergie cinétique.

En revanche, l'introduction partielle de l'échange HF, $E_x(HF)$, dans l'expression d'échange DFT se fait selon la description « *adiabatic connexion* » [R67]. Pour ce faire, on définit un Hamiltonien \hat{H}_λ tel que pour un système sans interaction $\hat{H}_{\lambda=0} = \hat{H}_{KS}$, pour le système physique $\hat{H}_{\lambda=1} = \hat{H}_{phys}$ et pour un système en interaction partielle on a :

$$\hat{H}_{0<\lambda<1} = \hat{T} + \hat{V}_{ext,\lambda} + \lambda \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \Rightarrow d\hat{H}_\lambda = d\hat{V}_{ext,\lambda} + d\lambda \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

Pour toute valeur du paramètre λ , le potentiel $\hat{V}_{ext,\lambda}$ s'ajuste pour que la densité reste celle du système physique $\rho_\lambda = \rho$. En appliquant le théorème de Hellmann-Feynman, on peut

calculer la différence entre l'énergie du système physique et celle du système fictif (sans interaction) :

$$E_I - E_0 = \int_0^1 dE_\lambda = \langle \Psi_\lambda | d\hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle$$

$$\langle \Psi_\lambda | d\hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle = \int d\hat{V}_{ext,\lambda} \rho(r) dr + d\lambda \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + d\lambda \overbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)h_{xc,\lambda}(r_1;r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2}^{E_{xc\lambda}}$$

Comme $E_0 = T_{KS} + \int \hat{V}_{KS} \rho(r) dr$, il vient :

$$E_I = T_{KS}[\rho] + \int \hat{V}_{ext} \rho(r) dr + J[\rho] + \bar{E}_{xc}[\rho]; \text{ avec } \bar{E}_{xc}[\rho] = \int_0^1 E_{xc,\lambda}[\rho] d\lambda$$

En s'appuyant sur cette méthode, Becke a proposé sa fonctionnelle la plus populaire B3LYP [R68] :

$$\bar{E}_{xc} = aE_x^{HF} + (1-a)E_x^{LDA} + bE_x^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LDA}$$

$$a = 0.20; \quad b = 0.72 \quad \text{et} \quad c = 0.81$$

Ces paramètres ont été ajustés sur 56 énergies d'atomisation, 42 potentiel d'ionisation et 8 affinités protoniques des molécules de la base de données G2-1, qui contient 55 molécules.

Si Becke a utilisé des fonctionnelles LDA et GGA précise avec des pourcentages fixes, il est conventionnellement acceptable de combiner l'échange HF avec n'importe quelles fonctionnelles d'échange : LDA, GGA ou Méta-GGA dans une proportion quelconque si la reproduction de l'ensemble des données du système étudié le justifie. Le programme **Gaussien03**, contient d'autres fonctionnelles hybrides [R49,R69,R70] (**PBE0**, **TPSSH**, ...), mais il permet surtout de *personnaliser* les fonctionnelles existantes en terme de pourcentage de l'échange exact en utilisant le mot-clé **IOp** de manière suivante :

$$\bar{E}_{XC} = P_2 E_X^{HF} + P_1 \left(P_4 E_X^{Slater} + P_3 E_X^{Non\ local} \right) + P_6 E_C^{Local} + P_5 E_C^{Non\ local}$$

Une fois que nous devons choisir les fonctionnelle non locales de l'échange et de la corrélation, nous pouvons définir les pourcentages de chaque fonctionnelles :

-) $IOp(3/76 = aaaaaabbbbb)$ où $aaaaa \equiv 1000 \times P_1$ et $bbbbbb \equiv 1000 \times P_2$
-) $IOp(3/77 = aaaaaabbbbb)$ où $aaaaa \equiv 1000 \times P_3$ et $bbbbbb \equiv 1000 \times P_4$
-) $IOp(3/78 = aaaaaabbbbb)$ où $aaaaa \equiv 1000 \times P_5$ et $bbbbbb \equiv 1000 \times P_6$

II-8 Problème de «Self-Interaction Error»

La *self-interaction* signifie, en chimie quantique, d'interaction de l'électron avec lui-même. Un tel phénomène ne peut être pris en compte que par erreur, car il n'a aucun sens physique. Dans les méthodes basées sur des fonctions d'onde (HF et post HF), ce problème est évité systématiquement, grâce à l'expression «exacte» de l'hamiltonien. Dans la DFT, cette annulation de la *self-interaction error* (SIE) n'est pas systématique. Bien que, pour certaines fonctionnelles, la *self-interaction* soit conceptuellement prise en compte dans l'expression du trou de l'échange-corrélation, il en reste toujours en pratique. Pour mieux expliquer ce point, nous présentons les résultats du calcul, avec différentes fonctionnelles, de l'énergie de l'atome d'hydrogène pour lequel il n'y a bien évidemment pas d'interaction électronique. Pour ce système monoélectronique, l'énergie $E_{ee} = J + E_{XC}$ est due à la *self-interaction*. On constate qu'aucune fonctionnelle n'est épargnée par cette erreur. Pour corriger cette erreur il est donc nécessaire de fournir un effort supplémentaire.

<i>Approche</i>	E_{TOTAL}	$J[\rho]$	E_X	E_C	$E_{ee} = J + E_{XC}$
<i>SVWN</i>	-0,49639	0,29975	-0,25753	-0,03945	0,00277
<i>BLYP</i>	-0,49789	0,30747	-0,30607	0,0	0,00140
<i>B3LYP</i>	-0,50243	0,30845	-0,30370	-0,00756	-0,00281
<i>BPW91</i>	-0,50422	0,30890	-0,30719	-0,00631	-0,00460
<i>HF</i>	-0,49999	0,31250	-0,31250	0,0	0,0

Tableau 1 : Erreur de la self interaction dans le calcul de l'énergie de H selon différentes fonctionnelles.

Fermi et Amaldi (1934) [R71] ont essayé de corriger cette erreur dans la modèle de Thomas-Fermi en proposant la formule de l'énergie bi-électronique corrigée dite SIC «*Self-Interaction-Corrected*». Leur formule permet automatiquement d'annuler l'énergie bi-électronique pour les systèmes à un seul électron :

$$V_{ee}^{FA} = \frac{N-1}{2N} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

Perdew et Zunger (198) [R72] étaient les premiers à traiter le problème de self-interaction dans le contexte de la fonctionnelle d'échange-corrélation, SIC-DFT. Ils ont proposé une fonctionnelle qui tente de corriger la SIE en obligeant chaque orbitale Kohn-Sham à respecter les contraintes suivantes :

- Pour chaque orbitale, la corrélation monoélectronique est nulle,
- L'énergie monoélectronique de coulomb s'annule avec celle de l'échange.

Elle diffère de la DFT classique par le fait qu'elle implique la définition d'un potentiel différent pour chaque orbitale KS. Une telle dépendance du potentiel induit une non-orthogonalité des orbitales SIC. L'orthogonalité des orbitales demanderait donc un effort supplémentaire. Bien qu'elle soit efficace pour les atomes, l'amélioration apportée par SIC-DFT reste moins certaine sur les molécules.

Par ailleurs, on peut s'interroger sur la fiabilité des méthodes SIC-DFT car, comme nous l'avons déjà signalé, les fonctionnelles standards ont été optimisées pour reproduire la densité en prenant en compte l'échange, la corrélation et la self-interaction. En plus selon certains travaux, cette SIE serait bien la cause de la prise en compte de la *corrélacion statique* dans le cadre de la DFT-KS. Dans cette optique, Cremer et al. [R73,R74] ont étudié la SIE en comparant la distribution de la densité électronique générée par SIC-DFT avec des densités références obtenues via la DFT et des méthodes post-HF. Ils ont trouvé que l'ordre de grandeur de SIE change selon les fonctionnelles. Pour la fonctionnelle d'échange de Becke la SIE serait négative et présenterait 1-2% de l'échange exact, tandis que pour PW91 elle serait positive et moins de 1%. Ainsi, la fonctionnelle PW91PW91 serait la GGA avec la plus faible SIE, dont l'origine est uniquement dans la partie échange. On note que :

- la SIE est responsable de la prise en compte de la corrélation non-dynamique,
- l'introduction de l'échange non local (échange exact HF) corrige en partie la SIE.

Etant donné l'importance de la corrélation non-dynamique dans les composés contenant des centres métalliques, nous sommes donc intéressé par l'utilisation des fonctionnelles dont la partie de corrélation est optimisée pour minimiser la SIE. La fonctionnelle non-empirique méta-GGA de Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria, TPSS, est à notre sens l'exemple parfait de ce type de fonctionnelle.

II-9 Approche UDFT-BS

La corrélation électronique est introduit d'une manière globale dans les fonctionnelles usuelles. Dans les systèmes chimiques pour lesquels la corrélation statique est absente, l'approche DFT-KS décrit les propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques avec une précision similaire à celle de la méthode CCSD(T) et avec un coût de calcul beaucoup moins élevé. En parallèle, comme il a déjà été souligné dans la littérature [R74], la DFT permet également une certaine prise en compte « involontaire » de la corrélation statique via la SIE. Comme cette prise en compte de la corrélation statique par la DFT reste insuffisante, nous la couplons avec une autre approche, symétrie brisée « *Unrestricted Broken-Symmetry* » UDFT-BS, où la symétrie de spin n'est plus bien définie et celle des orbitales ne vérifie plus la symétrie géométrique du système en considération.

Nous allons illustrer cette idée d'abord en présentant le cas de la dissociation de H_2 , ensuite nous discuterons l'origine de la contamination, et enfin nous finirons avec le cas d'un composé comprenant des centres métalliques et présentant un caractère multi-référence à l'équilibre, V_2O_4 , pour lequel nous disposons des données obtenues avec une méthode hautement corrélée multi-référence MR-ACPF [R75].

II-9-a) Exemple: La molécule H_2 selon UDFT-BS

La figure suivante montre la courbe énergétique de dissociation de H_2 avec différentes méthodes.

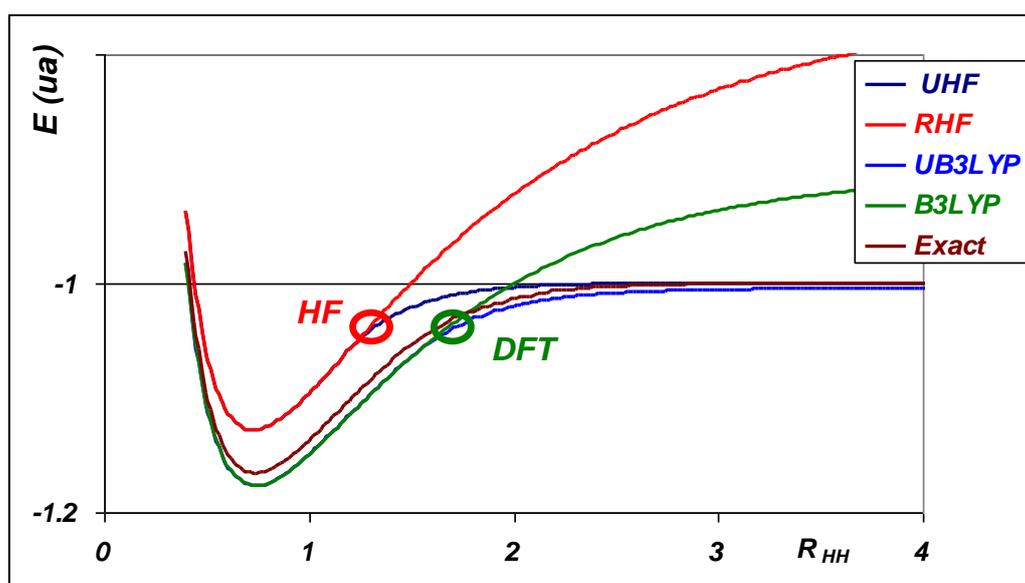


Figure 3 : Corrélation statique dans la DFT

Comme pour la méthode HF-SCF, on constate que la solution DFT restreint (RDFT) et UDFT-BS sont identique autour de la position d'équilibre pour la molécule H₂. On constate également que le point de séparation entre les deux courbes Restricted et Unrestricted de la DFT est plus loin de l'équilibre que celui de Hartree-Fock. Ceci s'explique par la présence de la corrélation électronique dans les fonctionnelles. En revanche, la fonction d'onde UDFT, comme celle de UHF, n'est plus la fonction propre de \hat{S}^2 . Ceci signifie que la valeur moyenne de \hat{S}^2 est supérieur à la valeur attendue, zéro.

II-9-b) Contamination: une interprétation dans le cadre UDFT-BS

Afin de comprendre l'origine de la contamination de spin de ce système (la molécule H₂), nous exprimons la fonction d'onde *unrestricted* en fonction des orbitales *restricted* [R12]

$$\begin{aligned}
\Psi^U &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_1^\alpha(1)\psi_1^\beta(2) - \psi_1^\beta(1)\psi_1^\alpha(2) \right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(\cos \theta \psi_1(1) + \sin \theta \psi_2(1) \right) \left(\cos \theta \bar{\psi}_1(2) - \sin \theta \bar{\psi}_2(2) \right) \right] \\
&\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(\cos \theta \bar{\psi}_1(1) - \sin \theta \bar{\psi}_2(1) \right) \left(\cos \theta \psi_1(2) + \sin \theta \psi_2(2) \right) \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\cos^2 \theta \psi_1(1)\bar{\psi}_1(2) - \cos \theta \sin \theta \psi_1(1)\bar{\psi}_2(2) + \sin \theta \cos \theta \psi_2(1)\bar{\psi}_1(2) - \sin^2 \theta \psi_2(1)\bar{\psi}_2(2) \right] \\
&\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\cos^2 \theta \bar{\psi}_1(1)\psi_1(2) - \cos \theta \sin \theta \bar{\psi}_1(1)\psi_2(2) + \sin \theta \cos \theta \bar{\psi}_2(1)\psi_1(2) + \sin^2 \theta \bar{\psi}_2(1)\psi_2(2) \right]
\end{aligned}$$

ou bien :

$$\Psi^U = \left[\cos^2 \theta \underbrace{|\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\rangle}_{^1\psi_0} - \sin^2 \theta \underbrace{|\psi_2(1)\bar{\psi}_2(2)\rangle}_{^1\psi_{11}^{22}} - \cos \theta \sin \theta \underbrace{\left(|\psi_1(1)\bar{\psi}_2(2)\rangle - |\psi_2(1)\bar{\psi}_1(2)\rangle \right)}_{^3\psi_1^2 \sqrt{2}} \right]$$

On constate que la fonction d'onde UHF est un mélange des fonctions propres de \hat{S}^2 mais avec des valeurs propres différentes, 0 et 2. Par contre elles ont les mêmes valeurs propres de \hat{S}_Z .

$$\langle \Psi^U | \hat{S}^2 | \Psi^U \rangle = \left[\cos^4 \theta \underbrace{\langle {}^1\psi_0 | \hat{S}^2 | {}^1\psi_0 \rangle}_0 + \sin^4 \theta \underbrace{\langle {}^1\psi_{11}^{22} | \hat{S}^2 | {}^1\psi_{11}^{22} \rangle}_0 + 2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \underbrace{\langle {}^3\psi_1^2 | \hat{S}^2 | {}^3\psi_1^2 \rangle}_2 \right]$$

$$\langle \Psi^U | \hat{S}^2 | \Psi^U \rangle = 4 \cos^2 \theta \sin^2 \theta = \sin^2 2\theta \quad \Rightarrow \quad \max \langle \Psi^U | \hat{S}^2 | \Psi^U \rangle = 1$$

Donc la contamination due au mélange du singulet avec le triplet peut au maximum prendre la valeur 1, et cela lorsque θ tend vers $\frac{\pi}{4}$.

Pour généraliser cette étude, nous considérons un système à $2N$ électrons dont N_α sont de *spin-up* et N_β de *spin-down*, avec $N_\alpha \geq N_\beta$. La fonction d'onde *unrestricted* de ce système a la forme : $\Psi^U = |\psi_1^\alpha \dots \psi_{N_\alpha}^\alpha \bar{\psi}_1^\beta \dots \bar{\psi}_{N_\beta}^\beta \rangle$. Elle est fonction propre de \hat{S}_Z , avec comme valeur propre $S_Z = (N_\alpha - N_\beta)/2$, mais elle n'est pas fonction propre de \hat{S}^2 [R12]. Comme dans l'exemple précédent, la valeur moyenne $\langle \Psi^U | \hat{S}^2 | \Psi^U \rangle$ est supérieure à la valeur exacte [R77-R81]. Cette différence est appelée conventionnellement la contamination de spin, et elle peut s'exprimer en termes de recouvrement entre les orbitales occupées ψ^α et ψ^β [R77,R79,R80] :

$$\delta = \langle \Psi^U | \hat{S}^2 | \Psi^U \rangle - S(S+1) = N_\beta - \sum_i^{N_\alpha} \sum_i^{N_\beta} \langle \psi^\alpha | \psi^\beta \rangle \langle \psi^\beta | \psi^\alpha \rangle$$

Cependant, il a été démontré [R82,R83] que Ψ^U peut être exprimée par une combinaison linéaire de toutes les fonctions propres de spin ${}^{2S+1}\Psi$ avec $S = S_Z, (S_Z + 1), \dots, (S_Z + N_\beta)$. Sachant qu'on peut avoir plusieurs fonctions pour la même valeur de S , l'expression prend la forme :

$$\Psi^U = \sum_{S=S_Z}^{S_Z+N_\beta} \sum_{k=1}^{f(S)} C(S,k) {}^{2S+1}\Psi_k \quad (i)$$

avec $f(S)$ le nombre des ${}^{2S+1}\Psi$, linéairement indépendant, pour chaque S .

L'évaluation de la contamination de spin, toutefois faisable à partir de son expression ci-dessus, peut être faite via les occupations des orbitales naturelles. Comme il a été démontré dans la littérature (voir Zilberberg et Ruzankin [R79] Löwdin [R84] et Amos et Hall [R85]), il

existe toujours deux transformations unitaires A et B qui transforment les jeux d'orbitales $\{\psi_i^\alpha\}$ et $\{\psi_i^\beta\}$, non orthogonales entre elles, aux bases $\{a_i^\alpha\}$ et $\{b_i^\beta\}$, semi-orthogonales entre elles : $\langle a_r | a_s \rangle = \delta_{rs}$; $\langle b_r | b_s \rangle = \delta_{rs}$; $\langle a_r | b_s \rangle = T_r \delta_{rs}$. Chacune des ces bases d'orbitales $\{a_i^\alpha\}$ et $\{b_i^\beta\}$ est orthonormée. De plus, chaque orbitale dans chaque base est orthogonale à toutes les orbitales de l'autre base sauf une, « son équivalente », avec la quelle elle fait un recouvrement $0 \leq T_r \leq 1$. Ces orbitales sont notées PO (*Paired Orbitals*). Les orbitales naturelles peuvent s'écrire comme une combinaison de ces PO :

$$\begin{aligned}\lambda_r &= (a_r + b_r)(2 + 2T_r)^{-1/2} \\ \mu_r &= (a_r - b_r)(2 - 2T_r)^{-1/2}\end{aligned}$$

Les orbitales naturelles λ_r et μ_r forment un couple d'orbitales avec des occupations partielles de $(1+T_r)$ et $(1-T_r)$ respectivement. Grâce à l'invariance de la fonction Ψ^U vis-à-vis de toute transformation unitaire, Ψ^U peut être exprimée en fonction de PO, et la contamination s'écrit par conséquent sous la forme :

$$\begin{aligned}\delta &= \langle \Psi^U | \hat{S}^2 | \Psi^U \rangle - S(S+1) = N_\beta - \sum_r \sum_s^{N_\beta} \langle a_r | b_s \rangle \langle b_s | a_r \rangle \\ &= N_\beta - \sum_s^{N_\beta} \underbrace{\langle a_r | b_r \rangle}_{T_r} \underbrace{\langle b_r | a_r \rangle}_{T_r} = \sum_s^{N_\beta} (1 - T_r^2) = \sum_s^{N_\beta} (1 + T_r)(1 - T_r)\end{aligned}$$

Ainsi la contamination n'est que la somme des produits des nombres d'occupation dans chaque couple d'orbitales naturelles. Les orbitales doublement occupées, $T_r = 1$, sont donc couplées à des orbitales virtuelles d'occupation nulle impliquant une contamination zéro. Par conséquent, seules les orbitales naturelles partiellement occupées interviennent dans le calcul de la contamination.

En effet, la contamination et l'analyse des orbitales naturelles sont deux critères complémentaires nous permettant non seulement de juger la qualité de la fonction d'onde *unrestricted*, mais aussi de connaître la nature antiferromagnétique de notre système et d'en déduire les états de hautes multiplicités qui y interfèrent.

II-9-c) Exemple: V_2O_4 à l'équilibre

L'équipe de J. Sauer, en utilisant une méthode multiréférence MR-ACPF [R76], a récemment montré que l'état fondamental de la molécule V_2O_4 correspond à un singulet à couche ouverte dont la fonction d'onde CASSCF est un mélange parfait 1:1 de deux configurations $|\dots a_g (3d_V)^2|$ et $|\dots b_u (3d_V)^2|$. L'étude de ce composé au niveau UDFT-BS, avec la fonctionnelle TPSS, aboutit également à un état singulet mais contaminé $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0,9$. L'analyse de cette fonction d'onde en terme d'orbitales naturelles montre la présence d'un seul couple partiellement occupé avec $T_r = 0,326$ indiquant ainsi, en accord avec la description de MR-ACPF, la présence d'un seul état contaminant de $S = 1$. Il est donc facile de proposer la décomposition suivante pour l'état singulet contaminé :

$$\Psi_{UDFT-BS}^{S=0} = a \cdot \Psi^{Sing} (S=0) + b \cdot \Psi^{Trip} (S=1)$$

avec $a^2 + b^2 = 1$

où les $\Psi^{\text{singulet}}(S=0)$ et $\Psi^{\text{triplet}}(S=1)$ sont fonctions propres de \hat{S}^2 .

Il vient alors :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{UDFT-BS}^{S=0} | S^2 | \Psi_{UDFT-BS}^{S=0} \rangle &= \langle S^2 \rangle = \delta \\ &= a^2 \langle \Psi^{S=0} | S^2 | \Psi^{S=0} \rangle + b^2 \langle \Psi^{S=1} | S^2 | \Psi^{S=1} \rangle \\ &= a^2 \times 0 + b^2 \times 2 \Rightarrow \begin{cases} b^2 = \delta/2 \\ a^2 = 1 - b^2 \end{cases} \end{aligned}$$

Nous pouvons alors estimer l'énergie de l'état singulet à couche ouverte de manière suivante :

$$\begin{aligned} E_{UDFT-BS}^{S=0} &= \langle \Psi_{UDFT-BS}^{S=0} | \hat{H} | \Psi_{UDFT-BS}^{S=0} \rangle = a^2 \underbrace{\langle \Psi^{S=0} | \hat{H} | \Psi^{S=0} \rangle}_{E(Sing)} + b^2 \underbrace{\langle \Psi^{S=1} | \hat{H} | \Psi^{S=1} \rangle}_{E(Trip)} \\ \Rightarrow E(Sing) &= \frac{E_{UDFT-BS}^{S=0} - b^2 \times E(Trip)}{a^2} \end{aligned}$$

Le écart énergétique singulet-triplet ainsi calculé (15 kJ/mol) est en bon accord avec la valeur du écart calculé au niveau MR-ACPF (12±5 kJ/mol).

Il est important de souligner le fait que ce formalisme, UDFT-BS, reste bien évidemment applicable aux états singulets antiferromagnétiques contaminés aussi par d'autres multiplets que le triplet. En revanche, il n'est pas encore possible de développer une expression littérale pour estimer l'énergie de cet état, car les coefficients des contaminants restent indéterminés.

Chapitre III : Modèles et approximations utilisés dans cette thèse

III-1 Logiciels utilisés

Tous nos calculs d'optimisation géométrique, de fréquences et de fonction d'onde ont été effectués avec le programme *Gaussian 03, Revision D.02*. [R86]

L'analyse topologique de la liaison chimique a été réalisée avec le logiciel TopMod (B. Silvi,). [R87]

La visualisation des géométrie et des mouvements vibrationnels ont été effectuées avec le logiciel Molden. [R88]

La représentation graphique des orbitales est faite avec le logiciel Molekel 4.8. [R89]

III-2 Modèles et approximations utilisés

Il est bien établi que la méthode DFT est bien adaptée pour décrire des systèmes à couche fermée (état singulet) et des états électroniques de multiplicité $(2S + 1) > 1$ à condition de chercher l'état de plus basse énergie dans la multiplicité donnée. En revanche, pour des systèmes avec un nombre paire d'électrons mais à couche ouverte, l'approche RDFT n'est plus adaptée et l'application du formalisme UDFT exige quelques soins particuliers. La stratégie de modélisation théorique que nous avons élaborée au cours de cette thèse est la suivante :

- I. On optimise, dans une première étape, la molécule dans sa géométrie suggérée pour différentes valeurs de multiplicité de spin en utilisant une fonctionnelle courante, telle que B3LYP ou PBE0, avec une base atomique de taille moyenne et de qualité triple- ζ .
- II. On teste ensuite la stabilité de la fonction d'onde DFT-KS-SCF en mélangeant la HOMO avec la LUMO dans la géométrie optimisée en §-I. Ceci se fait aisément avec le mot-clé « *guess=mix* ».
 - a. Si l'énergie totale est identique à celle calculée en §-I, on considère l'état singulet ainsi calculé comme un état mono-référenciel ;

b. Sinon, nous allons confirmer le caractère multi-référenciel du singulet en faisant un calcul « single-point » au niveau CCSD (Coupled-Cluster avec les substitutions simples et doubles) en utilisant la géométrie du singulet optimisé avec DFT en demandant le calcul du paramètre T1-Diag dont la valeur nous permet d'estimer l'importance de la corrélation non dynamique pour étudier l'état singulet. Selon Lee-Taylor (T.J. Lee and P. Taylor, *Int. J. Quant. Chem.*, 1989, **23**, 199) "T1 de diagnostic» renseigne sur l'importance du vecteur T1 de la fonction d'onde du CCSD, normalisé par le nombre d'électrons inclus dans la procédure de corrélation: $T1-Diag = t_1 / \sqrt{N_{elec}}$. En fait, la norme euclidienne de T1 pour la "orbitales optimisées» devrait être très proche de zéro pour un singulet parfaitement mono-référence. Une description plus quantitative pourraient être obtenue selon la suggestion de Lee-Taylor, un état singulet doit être considéré comme un singulet à couche ouverte de caractère multi-référence lorsque $T1Diag \geq 0,02$.

III. Pour un état singulet multi-référenciel, nous devons re-optimiser tous les multiplets avec $S > 0$ (triplet, quintet, ...) avec la fonctionnelle non-empirique *Méta-GGA TPSS* aussi bien pour la contribution de corrélation que pour le potentiel d'échange. Ce choix repose sur deux critères physiques : le potentiel de corrélation n'est pas entaché par la « *self-interaction error* », d'une part et le potentiel d'échange TPSS remplit mieux la condition aux limites de Lieb-Oxford que n'importe quelle autre fonctionnelle (Y. Zhang, A. Vela and D. Salahub, *Theor Chem Account*, **118** (2007) 693).

IV. A ce stade, nous allons optimiser la géométrie moléculaire dans le formalisme UDFT-BS en utilisant le mot clé « *stable = opt* » et en utilisant la « *guess* » de chaque état de haut spin comme fonction d'onde d'essai. Ceci pourrait aboutir à plusieurs singulets. En tous les cas, le singulet d'énergie la plus basse représentera l'état singulet à couche ouverte de caractère multi-référence. Afin de distinguer ceci avec le singulet exact, on utilisera la notation : $^{(1)}\Gamma$, où Γ représente la symétrie géométrique de la molécule.

V. Les propriétés spectroscopiques seront par la suite déterminées avec la « *guess* » de $^{(1)}\Gamma$.

Ces différentes étapes de recherche de l'état singulet antiferromagnétique le plus stable et de calcul des propriétés correspondant sont illustrées sur la *Figure 4*.

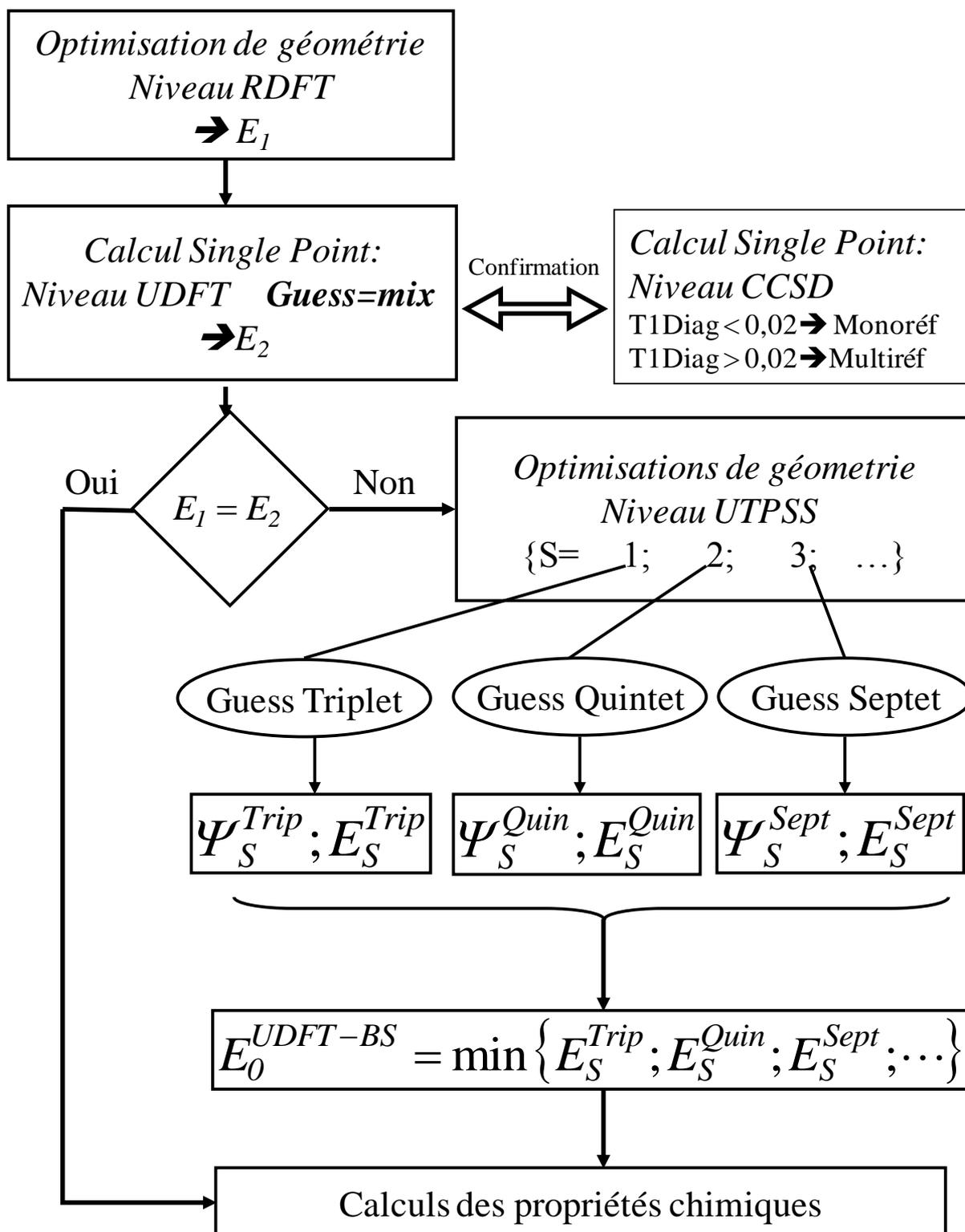


Figure 4 : Procédure de calcul

Références

- R1) E. Schrödinger, *Annalen der Physik*, **1962**, 79, 361
- R2) H. F. Schaefer III, *The Electronic structure of atoms and molecules: a survey of rigorous Quantum Mechanical results*, Addison Wesley, Reading Mass., **1972**
- R3) C. C. Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique*, Hermann, **1997**, 2 tomes (1ere ed. **1973**).
- R4) W. Pauli, *Z. Physik*, **1925**, 31, 765
- R5) S. S. Shaik, P. C. Hiberty, *A Chemist's Guide to Valance Bond Theory*, John, Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2008**
- R6) P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* 1954, 96, 1474
- R7) J.-L. Rivail, *Eléments de Chimie Quantique à l'usage des chimistes*, InterEditions/CNRS Editions, deuxième édition, **1994**
- R8) M. Born et R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, **1927**, 84, 457
- R9) M. Born et K. Huang, *Dynamical theory of cristal lattices*, Oxford University Press, Oxford **1955**
- R10) D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, 24, 89
- R11) V. Fock, *Z Phys*, **1930**, 61, 126
- R12) a- A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. McGraw-Hill, New York, **1989**.
b - R.J. Gdanitz, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett* **1988**, 143, 413
- R13) S. R. Langhoff and E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **1974**, 8, 61
- R14) C. Møller et M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 618
- R15) K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5483
- R16) J. Cížek, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4256
- R17) J. Cížek, *Adv. Chem. Phys.* **1969**, 14, 35
- R18) J. Cížek and J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.* **1971**, 5, 359
- R19) T. J. Lee and P. R. Taylor, *Int. J. Quant. Chem.* S23 **989** 199
- R20) C. L. Janssen and I. M. B. Nielsen, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 290, 423
- R21) T. J. Lee. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 372, 362
- R22) Thomas, L. H. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1927**, 23, 542

- R23) Fermi, Enrico (1927). "Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo". *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602–607.
- R24) E. Fermi. *Z. Phys.* **1928**, 48:73,
- R25) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, B864, 136
- R26) W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- R27) R. G. Parr et W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, **1989**
- R28) W.Kohn and L.J.Sham. *Phys. Rev.* **1965**, 140A:1133
- R29) K. Burke, J.P. Perdew, Y. Wang, in: J.F. Dobson, G. Vignale, M.P. Das (Eds.), *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Derivations*, Plenum Press, New York, **1997**.
- R30) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385
- R31) K. Schwarz, *Phys. Rev.* **1972**, B5, 2466
- R32) K. Schwarz, *Theoret. Chim. Acta.* **1974**, 34, 225
- R33) D. M. Ceperly et B. L. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566,
- R34) M. Schlüter, L. J. Sham, *Phys. Today*, **1982**, 35, 36
- R35) J. P. Dahl, J. Avery, *Local Density Approximation in Quantum Chemistry and Solid State Physics*, Plenum Press, New York, **1984**
- R36) E. S. Kryachko, E. V. Ludena, *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands **1990**
- R37) J. K. Labanowski, W. J. Andzelm, Eds, *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer-Verlag, New York, **1991**
- R38) O. Gunnarsson, M. Jonson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 20, 3136, **1979**
- R39) D. C. Langreth, M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 47, 446
- R40) D. C. Langreth, M. J. Mehl, *Phys. Rev.* **1983**, B 20, 1809
- R41) S.-K. Ma, K. A. Bruecker , *Phys. Rev.* **1968**, 165, 18
- R42) J. P. Perdwe, D. C. Langreth, V. Sahni, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 30,1030
- R43) F. Herman, I. B. Ortenburger, J. P. Van Dyke, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1970**, 3, 827
- R44) L. J. Sham, in *Computational Methods in Bond theory*, edited by P. Marcus, J. F. Janak, A. R. Williams (Plenum, New York, **1971**)
- R45) E. K. U. Gross, R. M. Dreizler, *Z. Phys. A* 302,103, (1981)
- R46) J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 1665,
- R47) J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev.* **1986**, 33, 8800,

- R48) A. Becke, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 8556
- R49) J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, et G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12129
- R50) A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, A 38, 3098,
- R51) J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* **1992**, B 45, 13244
- R52) J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, **1991**) p. 11
- R53) J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, *Phys. Rev. B* (toappear).
- R54) E. H. Lieb and S. Oxford, *Int. J. Quantum Chem.* **1981**,19, 427
- R55) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865; *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78 1396(E).
- R56) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 5933
- R57) J. Toulouse, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 72
- R58) C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, B 37, 785
- R59) R. Colle and D. Salvetti, *Theor. Chim. Acta* **1975**, 37, 329
- R60) J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 43, 8911–8916 (1991)
- R61) N. E. Schultz, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys. A*, **2005**, 109, 11127
- R62) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 5648
- R63) J.B. Krieger, J. Chen, G.J. Iafrate, A. Savin, in: A. Gonis, N. Kioussis (Eds.), *Electron Correlations and Materials Properties*, Plenum Press, New York, **1999**
- R64) J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev.Lett.* **1999**, 82, 2544
- R65) J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, et G. E. Scuseria *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 146401
- R66) T. van Voorhis, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 400
- R67) E. H. Lieb, *Int. J. Comp. Chem.* **1983**, 24, 243
- R68) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648
- R69) M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029
- R70) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158
- R71) E. Fermi, E. Amaldi, *Accad. Ital. Rome*, **1934**, 6, 177
- R72) J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 5048
- R73) V. Polo, E.Kraka, D. Cremer, *Mol. Phys.*, **1997**, 100, 1765,
- R74) J. Gräfentein, E.Kraka, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* 2004, 120,524
- R75) D; Cremer, *Mol. Phys.* **2001**, 99, 1899
- R76) Pykavy, M. ; Van Wüllen, C. ; Sauer, J., *J. Chem. Phys.* **2004**,120, 9,4207

- R77) J. Wang, A. D. Becke, V. H. Jr. Smith, *J. Chem. Phys.* **1994**, 102
- R78) J. Gäfenstein, D. Cremer, *Mol. Phys.* **2001**, 99, 981
- R79) I. Zilberberg, S. P. Ruzankin, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 394, 156
- R80) A. J. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 211404
- R81) I. Theophilou, S. Thanous, A. K. Theophilou, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 234103,
- R82) P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* **1955**, 97 1509
- R83) J. E. Harriman, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 2827
- R84) P. O. Löwdin, *J. Appl. Phys. Suppl.* **1962**, 33, 251
- R85) A. T. Amos, G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1962**, A263, 483
- R86) Gaussian 03, Revision D.03, 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, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**
- R87) B. Silvi, <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/silvi/>
- R88) G. Schaftenaar and J. H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput.-Aided Mol. Design*, **2000**, 14, 123-134
- R89) P. Flükiger, H. L. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, "MOLEKEL 4.3" Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland, **2002**, <http://www.cscs.ch/molekel/>

Seconde Partie:
Complexes
bimétalliques

Chapitre IV : La réactivité du dimère de palladium vis-à-vis de CO

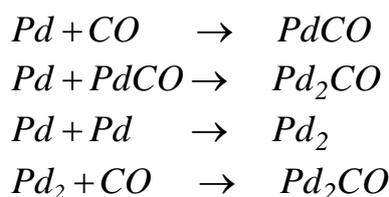
IV-1 Introduction

La molécule Pd_2CO a fait l'objet de plusieurs travaux théoriques utilisant les deux principales approches quantiques, la DFT [R1,R2] et les méthodes Post-HF (MPPT [R3], Coupled-Cluster [R2] et les méthode multi-référence [R3]). Notre contribution dans ce domaine, portera sur la capacité des méthodes DFT à traiter ce genre de systèmes [R4]. Elle est motivée par des nouvelles données expérimentales de la spectroscopie infrarouge dont l'interprétation demande non seulement de connaître l'état fondamental mais aussi les intermédiaires métastables. Seule une étude complète de l'hypersurface de potentiel peut nous permettre d'hierarchiser d'un point de vu énergétique tous les états stationnaires et d'établir la carte des minima et par conséquent de suggérer des voies réactionnelles. C'est à la suite d'une telle étude que nous pouvons déterminer les différentes propriétés spectroscopiques afin de les comparer aux données expérimentales et le cas échéant d'y apporter des informations complémentaires. Une analyse énergétique comparative entre les informations obtenues avec la DFT et celles calculées avec la méthode MRCI nous permet d'autre part de tester l'adéquation de la DFT à l'étude des composés bimétalliques.

Dans cette étude nous nous intéresserons aux différentes voies de formation (ou de dissociation) de Pd_2CO . Pour ce faire, nous explorerons les surfaces de potentiel dans les multiplicités les plus basses en énergie, c'est-à-dire singulet et triplet. Les fréquences vibrationnels des structures les plus stables seront confrontées aux données de la spectroscopie infrarouge, et les profils de potentiel devront permettre d'interpréter les processus de photo-isomérisation et photodissociation observés.

IV-2 Les réactifs : modélisation des paramètres spectroscopiques

Les résultats expérimentaux sur lesquels nous testons nos approches théoriques sont obtenus par la spectroscopie infrarouge en matrice de gaz rare [R5]. Cette technique consiste à vaporiser le métal par chauffage d'un filament [R6] ou par ablation laser [R7] puis à entrainer cette vapeur diluée par un gaz porteur, l'argon ou le néon, vers une surface refroidie en même temps que le ligand. Les deux réactifs se rencontrent sur la surface où ils se condensent en même temps que le gaz rare. Etant donné que le métal est initialement sous forme de gaz d'atomes, des dimères et très rarement polymères du métal sont susceptibles de se former au moment du dépôt ou lors de recuit [R8]. Les réactions suivantes peuvent être proposées comme les réactions les plus tangibles donnant naissance à la molécule Pd_2CO :



Nous devons par conséquent définir les structures électroniques fondamentales des quatre espèces à partir desquelles la molécule Pd_2CO peut être formée : Pd , CO , Pd_2 et $PdCO$. Ces espèces sont très bien connues dans leur état fondamental, soit par l'expérience, soit par des calculs quantiques de haut niveau. Une comparaison des fonctionnelles B3LYP, TPSS et TPSSh avec cette base de données aura lieu lors de l'étude de chaque fragment.

IV-2-a) L'atome Pd

L'état fondamental de l'atome de palladium est 1S_0 avec une configuration électronique $4d^{10}5s^0$. Des résultats expérimentaux [R9] montrent que l'état triplet 3D de configuration $4d^95s^1$, se trouve à 6564 cm^{-1} au-dessus de cet état fondamental. A partir de calculs multi-références Balasubramanian [R10] obtient une valeur de 4826 cm^{-1} . Selon Filatov [R11] cet écart est très sensible aux effets relativistes. Pour tenir compte de ces effets relativistes dans nos calculs, nous avons utilisé le pseudo potentiel de Stuttgart, SDD [R12], et

avons calculé l'énergie d'excitation $4d^{10}5s^0 \rightarrow 4d^95s^1$ avec les fonctionnelles B3LYP, TPSS, TPSSh ainsi qu'avec la méthode la plus performante CCSD(T). Les valeurs sont respectivement 6519, 5977, 5886 et 5771 cm^{-1} . A ce stade, on constate que les niveaux de calcul (méthode/bases) sont plutôt corrects. Les résultats ainsi obtenus se situent entre ceux obtenus expérimentalement et ceux calculés par une méthode multi-références. On constate également que le résultat DFT est plus proche de celui de l'expérience que celui obtenu par CCSD(T). Le fait que la fonctionnelle hybride B3LYP donne un très bon accord avec l'expérience pour Pd, n'est pas surprenant. Plusieurs travaux ont montré l'efficacité des fonctionnelles hybrides pour traiter les systèmes monométalliques, car la corrélation statique n'y est pas présente. Nava et al. [R13] ont proposé d'utiliser les fonctionnelles hybrides seulement pour les systèmes contenant un atome de palladium, mais pas pour ceux qui en contiennent plusieurs.

IV-2-b) Le dimère Pd₂

En 1988, par des calculs multi-références avec correction des effets relativistes MRSDCI/RCI, Balasubramanian [R3] a prédit que l'état fondamental du dimère de palladium est un triplet de symétrie $^3\Sigma_u^+$, tandis que l'état singulet le plus bas en énergie se trouve à 1257 cm^{-1} au-dessus du fondamental. Des travaux expérimentaux [R14, R15] ont abouti à la même description de l'état fondamental. D'autres travaux, expérimentaux [R16] et théoriques [R17], avaient auparavant estimé que l'état fondamental était singulet. Xiao et al. [R18] ont montré que l'état fondamental est $^3\Sigma_u^+$ si on tient compte des effets relativistes, sans lesquels l'état fondamental serait $^1\Sigma_g^+$. Cela souligne l'importance des effets relativistes pour ce système. L'utilisation de la DFT avec des pseudo potentiels a largement prouvé son efficacité pour étudier cette catégorie de systèmes [R2]. Concernant la formation du dimère de palladium, Balasubramanian [R3] a montré que la voie $Pd(S^1) + Pd(S^1) \rightarrow Pd_2(^1\Sigma_g^+)$ mène à une liaison relativement faible, tandis que les états formés à partir des mélanges $^3D + ^3D$ et $^3D + ^1S$ peuvent donner des liaisons beaucoup plus fortes. Dans le même travail, il estime que pour la molécule Pd₂, il doit y avoir au moins 180 états liants provenant des configurations $4d^{10}5s^0$ et $4d^95s^1$, 41 d'entre eux se situant dans un intervalle énergétique de 1 eV (8000 cm^{-1}). Il prédit également une distance d'équilibre $r_e = 2.480 \text{ \AA}$, en parfait accord avec

l'expérience [R19]. Cependant, les données concernant les énergies de dissociation D_e et D_0^0 sont contradictoires. Les précédents calculs DFT [R20] ont estimé l'énergie de liaison à $1.11 eV$. Cette valeur est en accord avec les travaux expérimentaux de [R21, R22]. En revanche, elle est en complet désaccord avec les valeurs expérimentales de Karasnov [R23] qui propose $D_0^0 = 3.43 \pm 0.48 eV$ ou celles de Midema et al. ($2.88 \pm 0.26 eV$) [R24]. Balasubramanian [R3] calcule $D_e = 1.86 eV$, mais estime que la bonne valeur de l'énergie de dissociation devrait valoir 70% de la valeur expérimentale de Karasnov soit $2.62 eV$. Devant un tel désaccord il est difficile d'évaluer les fonctionnelles par rapport à ces données. Néanmoins, nous avons calculé les deux grandeurs D_0^0 et r_e en utilisant les trois fonctionnelles, TPSS, TPSSh et B3LYP. Ces calculs donnent respectivement $D_0^0 = 2.9, 2.7, \text{ et } 2.5 eV$ et $r_e = 2.4958, 2.4947 \text{ et } 2.5221 \text{ \AA}$. Pour la distance d'équilibre, on constate que la fonctionnelle TPSS est en meilleur accord avec l'expérience et les calculs multi-références, suivie par TPSSh puis B3LYP. Une autre quantité calculée par Balasubramanian, est l'écart énergétique entre l'état fondamental (Triplet) et le premier état singulet, $Te = 1257 cm^{-1}$ [R3]. Une première comparaison entre TPSS ($Te = 1327 cm^{-1}$) et B3LYP ($Te = 1107 cm^{-1}$) montre que la fonctionnelle Méta-GGA est plus proche de la valeur référence que celle de B3LYP. Nous avons également étudié l'effet de l'hybridation de la fonctionnelle TPSS sur sa capacité de reproduire cet écart, en ajoutant progressivement une fraction de l'échange non local, E_x^{HF} (Figure 5).

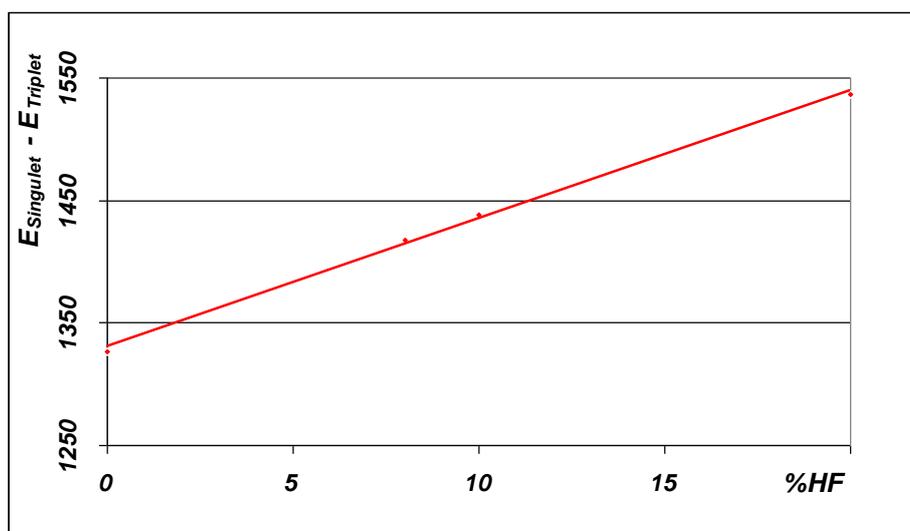


Figure 5: Effet de l'hybridation sur l'écart énergétique (cm^{-1}) entre l'état fondamental (triplet) le plus bas état singulet (TPSS/SDD)

Nous constatons que l'hybridation ne permet pas d'aller dans le sens de l'amélioration de la fonctionnelle, ne serait-ce que pour cette observable. Cependant, la donnée expérimentale la plus fiable concernant ce système serait, selon notre état de connaissance, l'affinité électronique (AE) mesurée par Ho et al. [R14] par la spectroscopie électronique : $AE = E(Pd_2^-) - E(Pd_2) = 1,685 \pm 0,008 \text{ eV}$ (0,5%). Ces auteurs ont également obtenu d'autres grandeurs avec moins de précision, comme la fréquence harmonique du dimère (neutre) $\omega_e(Pd_2) = 210 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (5%) ou encore la différence de longueur de liaison entre le neutre et l'anion, $\Delta r_e = r_e(Pd_2^-) - r_e(Pd_2) = 0,037 \pm 0,008 \text{ \AA}$ (22%). Cette dernière donnée est trop imprécise pour nous servir comme référence de qualité des fonctionnelles. En revanche, les valeurs de AE et ω_e nous paraissent assez précises pour servir de paramètres de sélection de fonctionnelles. Les deux fonctionnelles TPSS et B3LYP permettent de reproduire AE avec une faible erreur, respectivement 0,7% et 0,9%, et la fréquence harmonique avec une erreur relative de 0,1% et -2,8%. On voit que les deux fonctionnelles sont en très bon accord entre elles, même si TPSS paraît un peu meilleure que B3LYP. L'effet de l'hybridation de TPSS est illustré dans la *Figure 6* :

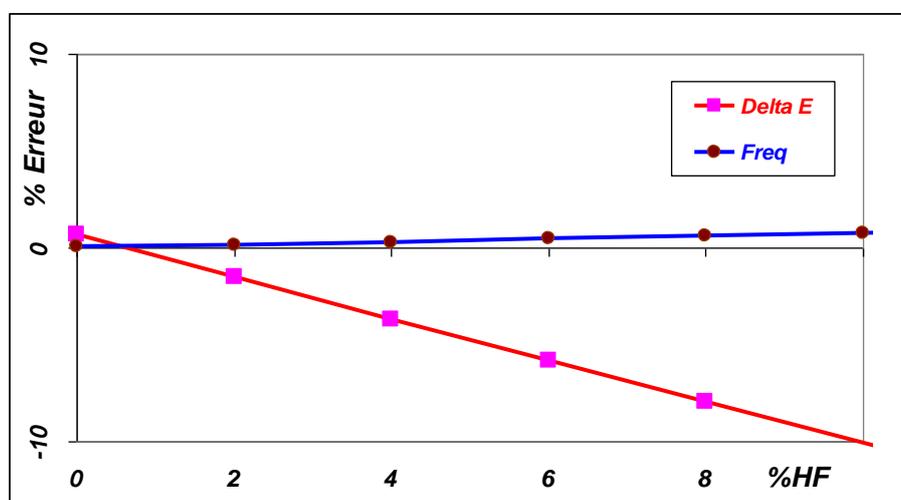


Figure 6: Erreur relative sur AE et ω_e calculées par (TPSS/SDD) avec différentes fractions d'échange exact

Les erreurs relatives sont calculées avec la relation :

$$\text{Erreur}(\%) = (\text{Valeur calculée} - \text{Valeur expérimentale}) \times 100 / \text{Valeur expérimentale}$$

On constate que la fréquence harmonique de cette molécule est quasi invariante sous l'effet de l'hybridation. L'erreur passe linéairement de 0,08% à 0,76% lorsque la fraction de l'échange exact varie de 0% à 10%. Cependant l'erreur sur l'affinité électronique, dont la mesure expérimentale est très précise, varie sensiblement en fonction du pourcentage de l'échange exact. Elle passe de 0,68% à 10,1% lorsque la fraction de l'échange exact varie de 0% à 10%. Ces résultats nous suggèrent clairement l'utilisation d'une fraction de l'échange Hartree-Fock inférieure à deux pourcent.

IV-2-c) La diatomique CO

Bien que les paramètres du monoxyde du carbone soient bien connus théoriquement et expérimentalement [R19], nous avons étendu notre étude comparative également à ce système. Nous fondons notre étude sur deux principale données : la fréquence harmonique et la longueur de liaison de CO. Les valeurs expérimentales de ces deux paramètres sont $\omega_{CO} = 2169,8 \text{ cm}^{-1}$ et $r_{CO} = 1,1283 \text{ \AA}$. Nos résultats, fournis en terme d'écart aux données expérimentales, en utilisant la base 6-311++G(3df) sont rassemblés dans le *Tableau 2* :

	<i>Expérience</i>	<i>CCSD(T)</i>	<i>TPSS</i>	<i>B3LYP</i>
$\omega_{CO}(\text{cm}^{-1})$	2169,8	0,4 %	0,5 %	0,3 %
$r_{CO} = (\text{Å})$	1,1283	-0,3 %	-1,3 %	2,0 %

Tableau 2: les erreurs relatives sur les calculs de r_e et ω_e selon les différentes approches (6-311++G(3df)).

On constate que les trois méthodes donnent sensiblement les mêmes écarts, inférieurs à 2%. L'effet de l'ajout de l'échange exact dans la fonctionnelle TPSS est illustré dans la *Figure 7*.

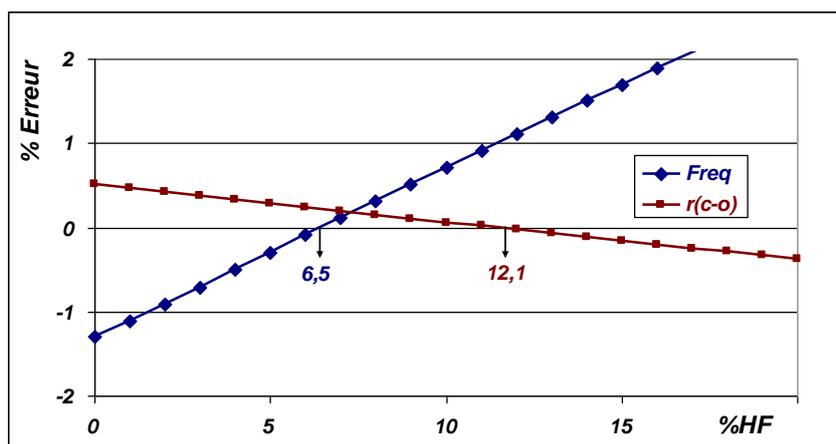


Figure 7: Erreur relative sur les calculs de r_e et w_e avec différentes fractions d'échange exact. (TPSS/6-311++G(3df))

Comme dans la *Figure 6*, nous constatons qu'il n'y a pas non plus de fraction magique de l'échange exact permettant de corriger simultanément les deux quantités. Néanmoins on voit qu'à 7% de l'échange exact on obtient des erreurs inférieures à 0,2% pour les deux observables. Cependant il est à signaler que chercher une telle précision n'est pas justifiable car aucun niveau de calcul ne permet d'atteindre un tel niveau de précision. Notre objectif est de pouvoir reproduire les données avec plus ou moins 5% d'erreur.

Comme nous pouvons nous y attendre, ce système est relativement simple dans le sens où il est essentiellement mono référence. Autrement dit, son étude n'exige qu'une méthode capable de bien tenir compte de la corrélation dynamique : méthode Post-HF mono référence ou DFT hybride.

IV-2-d) La diatomique N_2

Nous étudions également ici le ligand N_2 dont l'interaction avec Pd_2 sera étudiée dans le chapitre suivant. Les valeurs expérimentales de la fréquence et la distance à l'équilibre du diazote [R19] sont $\omega_{N_2} = 2358,57 cm^{-1}$ et $r_{N_2} = 1,09768 \text{ \AA}$. En appliquant la même démarche que pour CO , il vient :

	<i>expérience</i>	<i>CCSD(T)</i>	<i>TPSS</i>	<i>B3LYP</i>
$\omega_{N-N} (cm^{-1})$	2358,57	-0,67 %	0,31 %	3,72 %
$r_{N-N} = (A^{\circ})$	1,09768	0,53 %	0,26 %	-0,59 %

Tableau 3 : les erreurs relatives sur les calculs de r_e et ω_e de diazote selon les différentes approches. (6-311++G(3df))

On constate que la fonctionnelle méta-GGA pure produit les meilleurs résultats, elle excelle surtout dans la prédiction de la fréquence où la fonctionnelle hybride commet une erreur plus élevée.

Nous présentons dans la *Figure 8* l'effet de l'hybridation de la fonctionnelle TPSS sur les estimations des observables du dimère diazote N_2 .

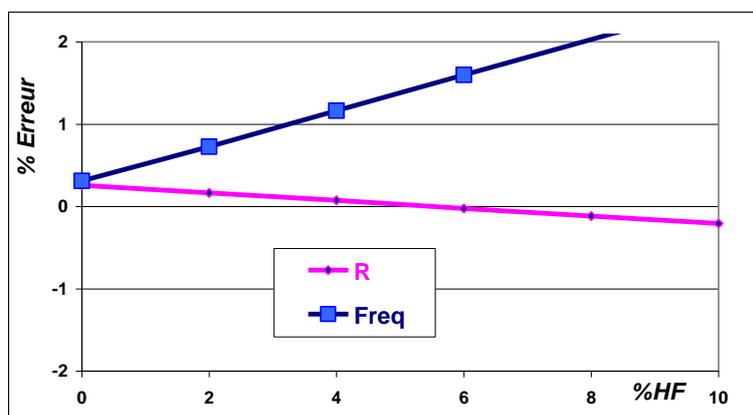


Figure 8 : Erreur relative sur les calculs de r_e et ω_e du diazote avec différentes fractions d'échange exact. (TPSS/6-311++G(3df))

D'après cette figure, nous constatons que pour une bonne reproductibilité de la longueur de liaison nous avons besoin d'une fraction de l'échange exacte de l'ordre de 5%, tandis que la fréquence harmonique est mieux reproduite avec la fonctionnelle pure.

IV-2-e) La molécule PdCO

Parmi les travaux expérimentaux les plus cités sur cette molécule, figure celui de Tremlay et al. [R25] par la spectroscopie infrarouge en matrice d'argon dans lequel les trois modes de vibration avec leurs intensités relatives ont été mesurés. Gerry et al. [R26] ont étudié le système par la spectroscopie micro-onde qui leur a permis de déterminer la géométrie de cette molécule avec une très bonne précision. Dans leur étude théorique utilisant l'approche *coupled pair functinal* (CPF) [R27] et l'hamiltonien relativiste (first-order

perturbation theory) [R28] Blomberg et al. [R29] ont mis en évidence l'importance des effets relativistes dans ce système et leur influence sur l'estimation de la géométrie et de l'énergie de liaison. L'étude Post-HF la plus approfondie a été menée par Filatov [R3]. En utilisant les méthodes CCSD(T), QCISD(T) et MP4(SDQ) couplées à l'hamiltonien relativiste IORAm [R30, R31], il a pu confirmer le sens global des prédictions de Blomberg et al. [R29] et donner des estimations correctes (en très bon accord avec les résultats expérimentaux de [R25, R26]). Etant donné que le système est mono référence, les fonctionnelles hybride permettraient une bonne description des observables. Truhlar et al. [R2] ont montré que la DFT, en particulier les fonctionnelles hybrides, couplées à des pseudo-potentiels permet une bonne description de la molécule et donne des estimations correctes par rapport aux mesures expérimentales.

Les quantités auxquelles on a accès directement par l'expérience sont principalement la géométrie [R26] et les fréquences harmoniques [R11, R25], illustrées et comparées avec les résultats de nos calculs (TPSS, TPSSh et B3LYP) dans le *Tableau 4*.

On définit l'erreur moyenne comme étant la moyenne des valeurs absolues des erreurs sur les quatre paramètres : $r_{(Pd-CO)}$, $r_{(PdC-O)}$, $\omega_{(Pd-CO)}$ et $\omega_{(PdC-O)}$.

	$r_{(Pd-CO)} \text{ \AA}$	$r_{(PdC-O)} \text{ \AA}$	$\omega_{(Pd-CO)} \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{(PdC-O)} \text{ cm}^{-1}$	erreur moyenne
<i>Expérience</i>	1,843	1,138	2080	472	
<i>MP4(SDQ)/Relativ^a</i>	0,16%	0,18%	0,29%	-1,27%	0,47%
<i>TPSS^b</i>	-0,72%	1,38%	-2,12%	3,81%	2,00%
<i>TPSSh^b</i>	-0,35%	0,77%	-0,05%	3,24%	1,10%
<i>B3LYP^b</i>	0,61%	0,16%	1,78%	-2,54%	1,27%

Tableau 4 : Erreurs relatives sur les différents paramètres calculés par rapport aux données expérimentales. (a) [R32] (b) 6-311++G(3df).

On constate que la fonctionnelle TPSSh a une erreur moyenne plus basse que B3LYP et TPSS. L'effet de l'hybridation de la fonctionnelle TPSS sur sa prédiction de ces quantités est étudié pour une plus large gamme de pourcentage de l'échange exact (*Figure 9*).

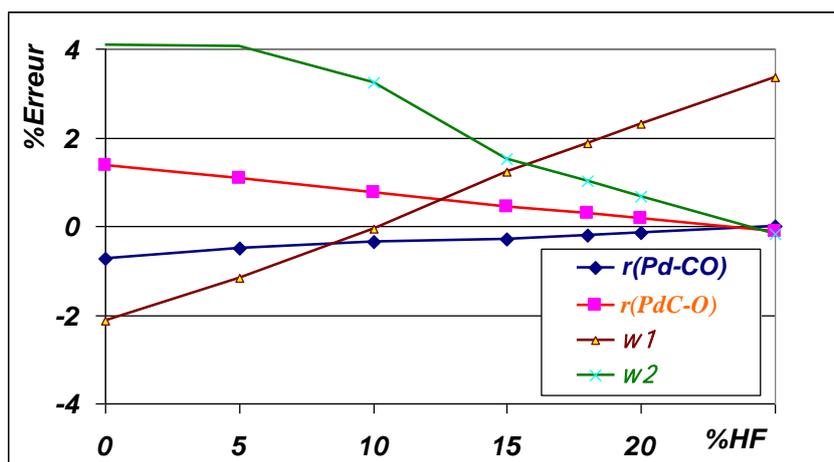


Figure 9 : Erreurs relatives sur les différents paramètres calculés par rapport aux données expérimentales et avec différentes fractions d'échange exact. (TPSS/6-311++G(3df))

L'information la plus importante est que pour n'importe quelle fraction inférieure à 25% de l'échange exact l'erreur relative sur chaque paramètre reste inférieure à 5%, la fraction qui minimisant cette erreur se situant vers les 16%.

IV-3 La molécule Pd_2CO

IV-3-a) Les minima

Pour ce système nous disposons de nouveaux résultats expérimentaux, obtenus par les collègues expérimentateurs du LADIR. Après dépôt, sont observées deux conformères (*I* et *II*) de la molécule Pd_2CO . Lors de recuits (l'augmentation progressive de la température) les concentrations de ses deux conformères croissent avec des cinétiques différentes. Ceci laisse supposer qu'ils ne se forment pas à partir des mêmes réactifs. Par ailleurs une irradiation dans le domaine visible entraîne une photo isomérisation de la forme *I* vers la forme *II*.

La molécule Pd_2CO a fait l'objet de plusieurs études théoriques, la plus ancienne [R29] utilisant l'approche CPF avec un hamiltonien relativiste, la seconde [R32] utilisant la méthode MRCISD+Q avec un pseudo-potentiel RECP (*relativistic effective core potentiels*) [R33]. Les deux travaux ont défini l'état fondamental comme étant singulet de symétrie 1A_1 , avec la géométrie pontée (*br*: bridge). La différence majeure entre les deux travaux est l'évaluation de l'énergie de liaison, estimée à $D_e = 75.46 kcal/mol$ [R33] contre $D_e = 55 kcal/mol$ [R31]. Plus récemment Truhlar [R2] a fait une étude détaillée en utilisant diverses fonctionnelles afin de sélectionner la meilleure pour décrire les

systèmes Pd_nCO . Il a ainsi testé 27 fonctionnelles appartenant à différentes familles DFT, sur une base de données contenant plusieurs molécules parmi lesquelles Pd_2 , $PdCO$ et Pd_2CO . Il a cherché à reproduire les longueurs de liaisons, les énergies de liaison et les moments dipolaires. Les trois premières fonctionnelles les plus satisfaisantes sont respectivement O3LYP, B3LYP* et TPSSh : toutes appartenant aux familles hybrides.

Nous avons calculé les géométries stables sur les deux surfaces de spin singulet et triplet, avec les deux fonctionnelles B3LYP et TPSS :

- sur la surface singulet, nous avons identifié deux points stationnaires : un minimum et un maximum. Le minimum correspond à la géométrie (*br*) symétrie C_{2v} où le fragment CO pointe verticalement vers le centre de masse du fragment $Pd-Pd$ (*Figure 10*). Le maximum correspond à la géométrie linéaire (*lin*), et l'état de transition d'inversion par rapport à l'axe $Pd-Pd$ (*Figure 10*).
- sur la surface triplet nous avons identifié trois minima et deux maxima.

Comme le montre la *Figure 10*, les minima correspondent aux géométries (*br*), (*lin*) et à une géométrie coudée (*eo* : end-on).

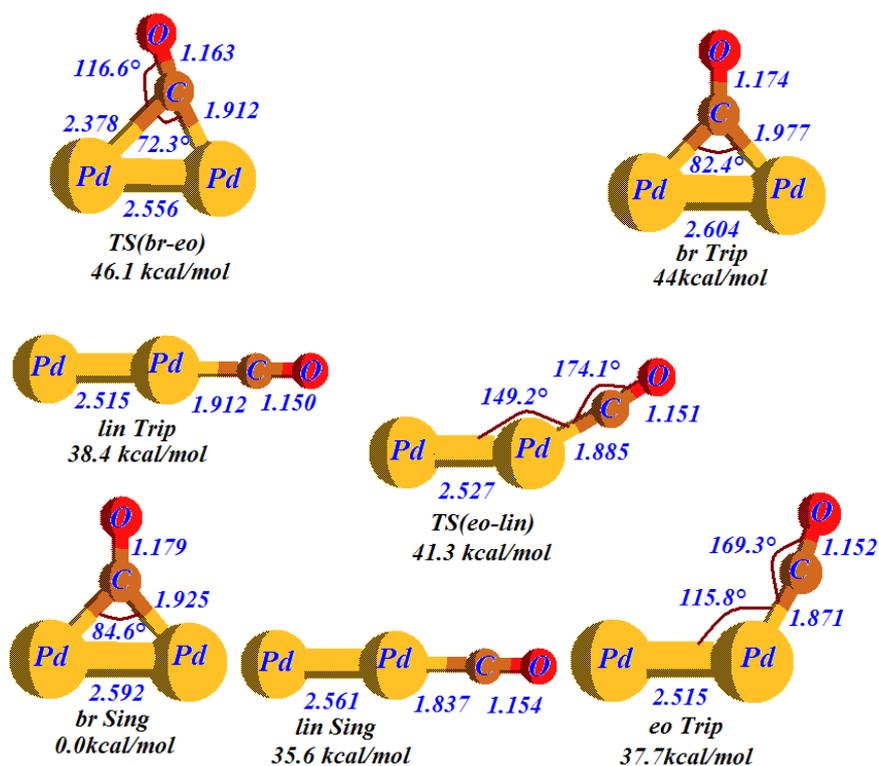


Figure 10 : Géométries des minima et maxima sur les surfaces singulet et triplet.
(Distance en Å) (TPSS/6-311++G(3df)).

Les deux fonctionnelles donnent les mêmes structures géométriques avec l'état fondamental 1A_1 . La comparaison des résultats de ces deux fonctionnelles avec ceux de Balasubramanian [R32] est résumée dans les *Tableau 5* et *Tableau 6* :

Pd_2CO (C_{2v})	CASSCF ^a	MRSDCI ^a	B3LYP ^b	MP2 ^a	TPSS ^b
Pd-Pd	2,802	2,672	2,636	2,641	2,592
Pd-C	2,027	1,932	1,942	1,870	1,925
C-O	1,146	1,159	1,163	1,193	1,179

Tableau 5 : Longueurs de liaison (Å) dans la géométrie C_{2v} de l'état fondamental 1A_1
(^a référence [R32] ^b 6-311++G(3df)).

Balasubramanian a montré que ce système est mono référence à 90%, ce qui implique que les méthodes mono-références comme MP2 donnent des résultats satisfaisants.

Dans ce tableau où la correction Davidson n'est pas prise en compte dans la MRSDCI, les prédictions des différentes approches des longueurs de liaisons sont dans les ordres suivants :

$$(Pd - Pd)_{CASSCF} > (Pd - Pd)_{MRCI} > (Pd - Pd)_{MP2} > (Pd - Pd)_{B3LYP} > (Pd - Pd)_{TPSS}$$

$$(Pd-C)_{CASSCF} > (Pd-C)_{B3LYP} > (Pd-C)_{MRCI} > (Pd-C)_{TPSS} > (Pd-C)_{MP2}$$

$$(C-O)_{CASSCF} < (C-O)_{MRCI} < (C-O)_{B3LYP} < (C-O)_{TPSS} < (C-O)_{MP2}$$

Les deux fonctionnelles donnent des résultats similaires pour la géométrie, quoique pour la liaison métal-ligand la fonctionnelle Méta-GGA donne une valeur entre celles de MRCI et MP2. Cependant, ces deux fonctionnelles prédisent des énergies de dissociation assez différentes comme le montre le tableau suivant :

$Pd_2CO (C_{2v})$	CASSCF ^a	B3LYP ^b	MRSDCI ^a	MRSDCI+Q ^a	TPSS ^b	MP2 ^a
$D_e (kcal/mol)$	42,80	60,8	63,5	75,5	77,92	82,6

Tableau 6 : Energie de dissociation de l'état fondamental 1A_1
(^a référence [R32]] ^b 6-311++G(3df)).

Dans ce tableau où la correction Davidson est apportée à MRCI, on constate que l'énergie de dissociation TPSS est située entre celles de deux méthodes Post-HF tandis que celle de B3LYP est largement sous estimée. Une autre quantité énergétique calculée par Balasubramanian est l'énergie relative de l'état singulet linéaire par rapport à l'état fondamental:

$\Delta E(lin-br)$ (kcal / mol)	MRSDCI+Q ^a	TPSS ^b	B3LYP ^b
	34,57	34,69	27,78

Tableau 7 : Energie relative de la structure lin par rapport a la structure br
(^a référence [R32]] ^b 6-311++G(3df))

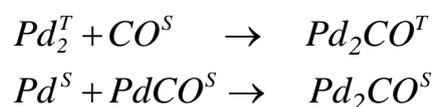
D'après ce tableau on constate que sur le plan énergétique l'accord entre TPSS et MRSDCI+Q est excellent.

En désaccord avec la procédure de Truhlar, nous pensons que la recherche de fonctionnelle la plus adéquate devrait se baser sur le seul critère énergétique. Nous avons vu lors de l'étude des différents fragments qu'aucun degré d'hybridation ne peut satisfaire simultanément les différentes observables, même pour les systèmes les plus simples : CO et N₂. Tachons donc de satisfaire la plus importante d'entre elles, la surface de potentiel. Une fois celle-ci bien décrite, les erreurs commises lors de la prédiction des autres deviennent beaucoup moins catastrophique.

Nous avons vu que la qualité majeure de la fonctionnelle pure méta-GGA concerne la reproductibilité des paramètres énergétiques. Souvent une meilleure reproduction des géométries ou des fréquences nécessite l'addition d'une certaine fraction de l'échange exacte. Une telle amélioration ne sera pas cherchée à cause de la contrainte sur la reproductibilité de l'affinité électronique du dimère du palladium pour laquelle la donnée expérimentale est très précise et le pourcentage de l'échange HF est très déterminant.

IV-3-b) Les chemins réactionnels

La molécule Pd_2CO peut se former sur les deux surfaces, singulet et triplet. Connaissant les états fondamentaux des différents fragments, les équations des voies de formation peuvent s'écrire :



Nous avons donc suivi la dissociation de l'état fondamentale singulet (*br*) et le plus bas état triplet (*eo*). La dissociation de l'état fondamental a été obtenue selon la deuxième équation, en arrachant un atome de palladium à partir de la géométrie de l'état fondamental. De la même façon, la dissociation de l'état triplet (*eo*) a été obtenue suivant la première équation en augmentant progressivement la distance entre les deux fragments, le dimère métallique et le ligand. Les deux courbes de dissociation sont superposées dans la *Figure 11*.

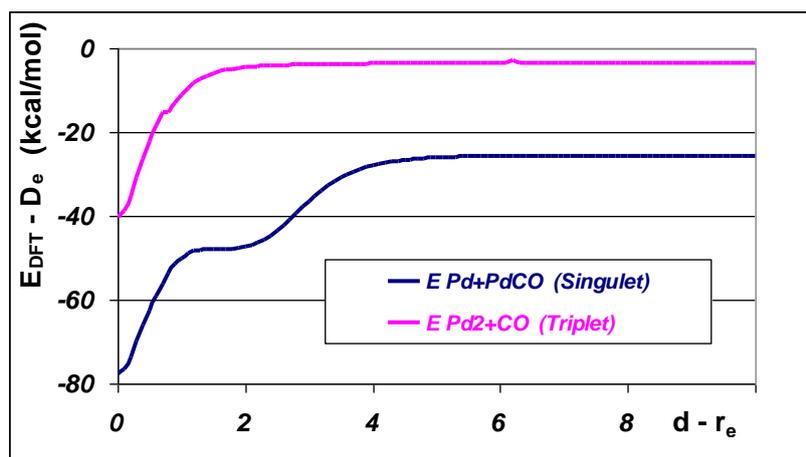


Figure 11 : Voies de formation sur les surfaces singulet et triplet en fonction du paramètre réactionnel(Å) (TPSS/6-311++G(3df)).

Les énergies sont présentées en fonction du paramètre réactionnel, à savoir la différence entre la distance entre les fragments et celle entre les fragments à l'équilibre.

L'origine sur les abscisses correspond à la longueur de la liaison dans la géométrie d'équilibre. On constate l'existence de paliers sur les courbes, ce qui correspond à la rotation interne permettant d'atteindre la forme linéaire. Nous constatons que la formation sur chacune des deux surfaces se fait sans barrière énergétique.

Nous avons également exploré les courbes d'énergie potentielle afin de rechercher des voies d'isomérisation. Nous avons suivie la coordonnée θ , *Figure 12*

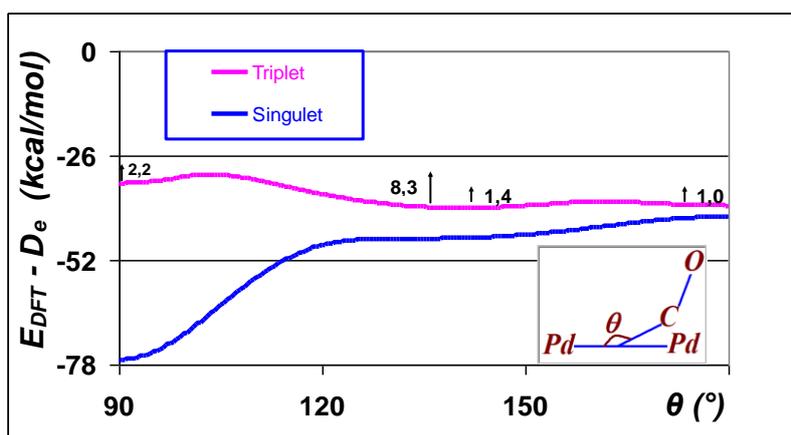


Figure 12 : Voies d'isomérisation sur les surfaces singlet et triplet en fonction du paramètre réactionnel θ . (TPSS/6-311++G(3df)).

Nous constatons que les deux courbes ne se croisent pas. La coexistence de deux structures triplet (*eo*) et singlet (*br*) est bien permise énergétiquement. Pour vérifier ce dernier point, nous avons calculé l'écart $\Delta E = E_{lin}^T - E_{lin}^S$ avec l'approche CCSD(T) : $\Delta E = 13$ kcal/mol. L'état singlet linéaire étant de caractère multiréférence (T1Diag $\gg 0,02$), la valeur exacte de cet écart sera donc entre 3 et 13 kcal/mol.

$\Delta E = E_{lin}^T - E_{lin}^S$ (kcal / mol)	TPSS	CCSD(T)
		3,30

Tableau 8 : Ecart énergétique entre la forme linéaire triplet et la forme linéaire singlet (6-311++G(3df))

Par la suite, nous avons étudié l'effet de l'hybridation de plusieurs fonctionnelles sur la valeur de cet écart. Les courbes ainsi obtenue sont présentées dans la figure suivante.

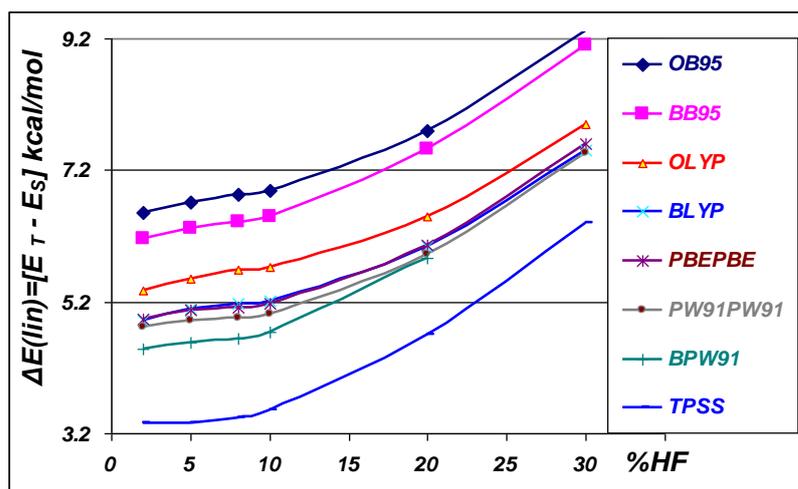


Figure 13 : Ecart énergétique entre les formes linéaires singulet et triplet avec différentes fractions d'échange exact. (6-311++G(3df))

Bien que ces fonctionnelles appartiennent à différentes familles et différentes écoles, nous constatons qu'elles donnent toutes le même signe de l'écart : pas de croisement.

IV-3-c) L'analyse vibrationnelle

Nous allons baser nos interprétations des processus de photo isomérisation observés sur ce principe de deux surfaces sans croisement. L'identification des structures observées expérimentalement, est faite via la comparaison entre les valeurs des fréquences et des décalages isotopiques mesurés et celles prédites théoriquement. Ces valeurs pour les trois modes observés (d'intensité prédite non nulle) sont regroupées dans le Tableau 9.

Compound	Mode	TPSS (TPSSh)					Expérience				
		$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	IR Int	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	IR Int	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$
br (Singulet)	νCO	1850,4 (1902)	[1,00]	40,8 (43,8)	40,2 (43,7)	84,3 (88,7)	1856,5	[1,00]	42,7	41,5	85,3
	δOCPd	574,8 (571,3)	[0,05]	23,1 (20,5)	3,4 (0,8)	23,9 (21,4)	587,7	[0,11]	19,7	2,4	21,5
	νCPd Sym	368,8 (370,7)	[0,01]	9,2 (11,7)	1,4 (3,9)	13,2 (15,7)	386,5	[0,01]	12,6	3,6	-
eo (Triplet)	νCO	2020,3 (2071,2)	[1,00]	46,3 (49,2)	45,0 (48,6)	93,3 (97,3)	2014,9	[1,00]	43,9	44,0	92,1
	δOCPd	311,5 (316,1)	[0,01]	5,9 (8,1)	0,3 (2,5)	9,6 (11,9)	-	-	-	-	-
	νCPd	453,8 (443,7)	[0,03]	8,9 (5,1)	13,7 (9,6)	19,9 (15,9)	483,9	[0,01]	6,0	13,7	-

Tableau 9: Fréquences harmoniques, intensité relative et décalages isotopiques calculés et observés (cm^{-1}) (6-311++G(3df))

On constate que les deux fonctionnelles (TPSS et TPSSh) fournissent, d'une manière générale, des valeurs en bon accord avec les mesures expérimentales. Pour la structure *br* les décalages isotopiques expérimentaux sont pour la plupart intermédiaires entre les prédictions de TPSS et celles de TPSSh tandis que, pour la géométrie *eo* ces mesures sont globalement plus proches des prédictions de la fonctionnelle pure. Ceci peut être relié au fait qu'à la géométrie *br* le caractère multiréférences de la fonction d'onde n'est pas très important, ainsi la SIE de la fonctionnelle pure dépasse la quantité nécessaire pour compenser la corrélation statique, ce qui nécessite l'addition d'une fraction de l'échange exact visiblement inférieure à 10%. En revanche le système étant multiréférences à la géométrie *eo*, la corrélation statique dépasse la SIE. L'hybridation de la fonctionnelle induit donc une dégradation de celle-ci.

Chapitre V : Pd₂N₂ : structure électronique, processus d'isomérisation et analyse vibrationnelle de

V-1 Analyse structurale

Ce système a été étudié avec la même approche que celle utilisée pour le système précédent Pd_2CO . Plus de détails sur les résultats expérimentaux et théoriques sont présentés dans l'article « *Pd₂N₂, a proteiform molecule: Matrix isolation spectroscopy and density functional theory calculations* » inséré à la fin de ce chapitre. Ce que nous présentons ici est plutôt un bref résumé qui nous permet de comparer l'effet du choix de fonctionnelle dans les deux systèmes Pd_2CO et Pd_2N_2 .

Comme il est détaillé dans l'article, les observations expérimentales mettent en évidence l'existence de trois conformères de stœchiométrie Pd_2N_2 qui après comparaison avec les résultats des calculs sont identifiés aux géométries *eo* (linéaire coudée) et *br* (pontée), comme pour Pd_2CO dans l'argon, et une structure *par* (parallèle) dans laquelle les diatomiques Pd_2 et N_2 sont parallèles. Nos calculs prédisent en effet trois minima sur la surface de potentiel singulet de géométries *eo*, *br* et *par* ainsi que trois maxima qui servent d'état de transition entre les minima. Les barrières énergétiques entre d'une part les géométries *eo* et *br* (estimée à 2 kcal/mol) et d'autre part les géométries *eo* et *par* (estimée à 3kcal/mol) sont assez hautes pour stabiliser la forme *eo* en matrice d'argon. Par contre cette forme est peu stabilisée en matrice de néon car les intensités des bandes correspondantes sont faibles. Par ailleurs la barrière énergétique entre les deux structures *br* et *par* (14kcal/mol) est assez haute pour que les deux soient observées dans les deux matrices. Les géométries des maxima et minima sur la surface singulet sont présentées dans la (figure 10) avec leurs énergies relatives à la dissociation : $Pd_2N_2 \rightarrow Pd_2 + N_2$.

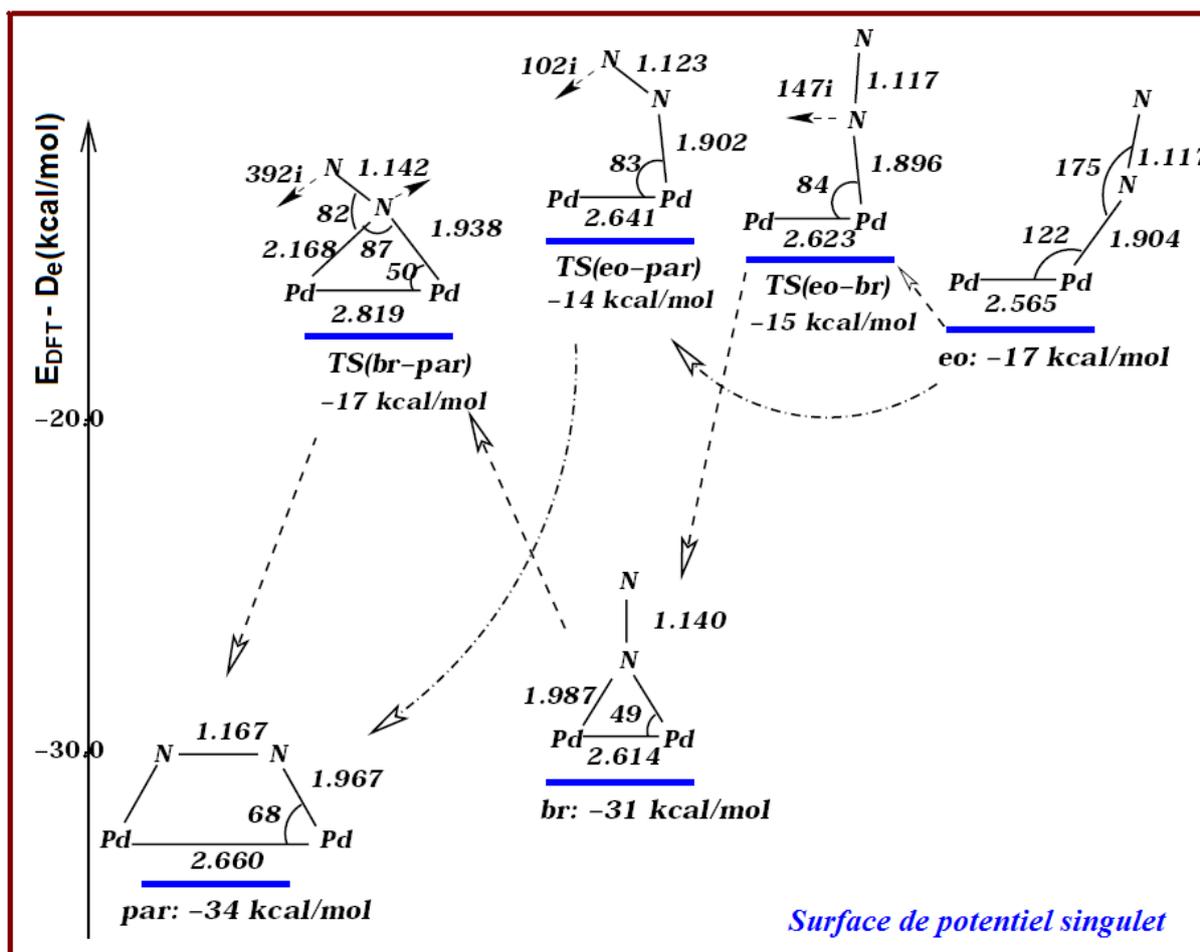


Figure 14 : Géométries des minima et maxima sur la surface singulet, calculées avec TPSS.

Les petites flèches avec les chiffres finissant par la lettre *i* indiquent les mouvements et les valeurs des modes imaginaires.

V-2 Chemin réactionnel

Sur la surface triplet on prédit principalement deux structures de géométries *eo* et complètement linéaire *eo-lin*, dont les énergies respectives par rapport à la dissociation sont -12 et -17 kcal/mol. Ces deux structures sont séparées par un état de transition d'énergie -11,5 kcal/mol. L'état fondamental sur la surface triplet est ainsi de géométrie *eo-lin*. L'utilisation d'une base plus grande QZVPP confirme ces résultats. Avec cette base, l'énergie du triplet linéaire est de -17,1 kcal/mol, légèrement inférieure à celle du singulet parfaitement linéaire (-16,4 kcal/mol). Nous avons ainsi un croisement entre les deux surfaces, quelle que soit la base utilisée. Les surfaces sont présentées sur la Figure 15.

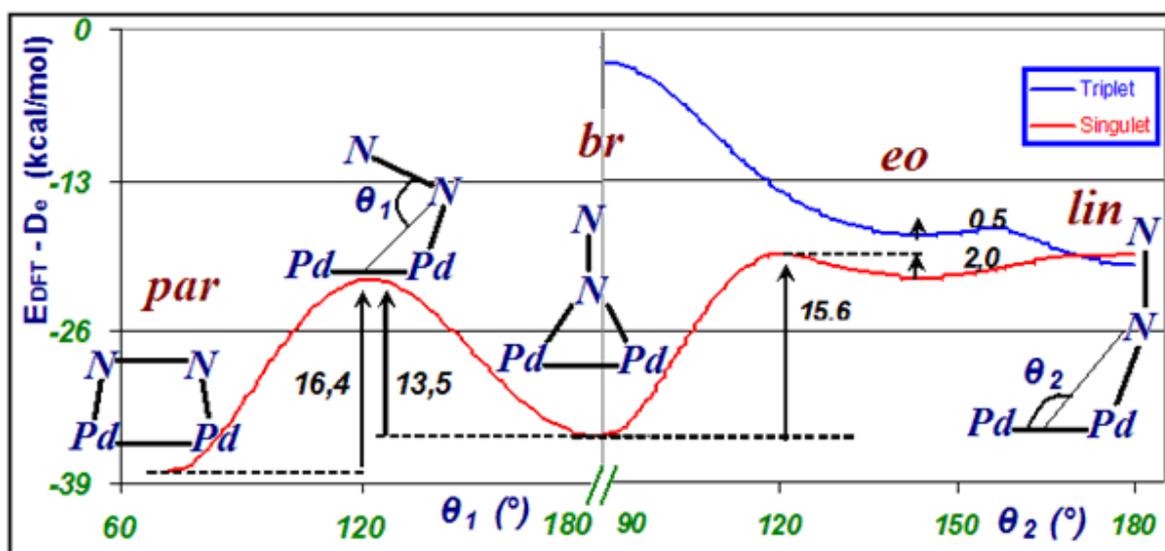


Figure 15 : voies de d'isomérisations sur les surfaces singlet et triplet, calculés avec TPSS

L'axe des abscisses est constitué de deux parties : à gauche $\theta_1 = 60^\circ \dots 180^\circ$ qui permet de passer de (*par*) à (*br*) et à droite $\theta_2 = 90^\circ \dots 180^\circ$ pour passer de (*br*) à (*eo*).

Cette figure montre l'énergie des structures optimisées tout au long des chemins réactionnels menant d'une part de (*par*) à (*br*) avec la coordonnée de réaction θ_1 (partie gauche), et d'autre part de (*br*) à (*eo*) via la θ_1 (partie droite). L'axe des ordonnées représente les énergies par rapport à celle des fragments libres dans leurs états fondamentaux, singlet pour le dimère d'azote et triplet pour le dimère du palladium.

Une première différence par rapport au système Pd_2CO est que les surfaces de potentiel prédites sans croisement dans Pd_2CO se croisent dans Pd_2N_2 . Le croisement a lieu près du minimum absolu de la surface triplet et du maximum absolu de celle singulet. En absence de fortes barrières sur la surface triplet, ce croisement est synonyme d'absence d'effet de cette surface sur la réactivité de ce système. Cette exclusion du triplet est confirmée expérimentalement : les trois espèces Pd_2N_2 observées sont identifiées par analyse vibrationnelle d'une manière irréfutable à *eo*, *br* et *par* singulet, comme nous le verrons dans la prochaine section. D'autre part, le fait d'avoir sur la surface fondamentale plusieurs structures séparées par des barrières plus ou moins élevées devrait impliquer des différences majeures dans les processus de photo isomérisation par rapport à ceux de Pd_2CO .

V-3 Analyse vibrationnelle

Comme nous l'avons dit précédemment, les trois espèces observées expérimentalement correspondent aux minima *eo*, *br* et *par* de la surface singulet.

		TPSS						Exp			
Mode		$^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	IR Int	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}^{14}\text{N}$	$^{15}\text{N}^{15}\text{N}$	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	IR Int	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}^{14}\text{N}$	$^{15}\text{N}^{15}\text{N}$
<i>eo</i>	δ_{NPPd}	37	[0,00]	0,7	0,2	0,5					
	ν_{PdPd}	163	[0,00]	0,1	0,1	0,2					
	$\delta_{\text{NNPd(HP)}}$	238	[0,00]	2,5	5,7	6,6					
	δ_{NNPd}	250	[0,04]	1,9	6,3	8,2	239,2				~7,7
	ν_{NPd}	408	[0,03]	5,6	5,4	10,8	382,2	[0,02]	5,0	4,7	9,5
	ν_{NN}	2189	[1,00]	35,9	37,3	74,0	2177,9	[1,00]	35,4	36,4	72,6
<i>br</i>	ν_{PdPd}	170	[0,00]	0,3	0,3	0,6					
	δ_{NNPd}	192	[0,00]	4,7	0,1	4,7					
	$\delta_{\text{NNPdPd(HP)}}$	287	[0,01]	2,5	7,8	9,7					
	$\nu_{\text{NPd}}^{\text{s}}$	381	[0,01]	5,2	5,2	10,1					
	$\nu_{\text{NPd}}^{\text{as}}$	462	[0,07]	0,9	13,8	14,7	452,3	[0,08]	0,6		13,2
	ν_{NN}	2005	[1,00]	33,6	33,5	67,8	1990,2	[1,00]	33,0	32,8	66,4
<i>par</i>	ν_{PdPd}	155	[0,00]	0,0	0,0	0,0					
	Déform.(twist)	281	[0,00]	4,6	4,6	9,3					
	Déform.(rock)	290	[0,00]	3,8	3,8	7,3					
	$\nu_{\text{NPd}}^{\text{s}}$	461	[0,02]	8,5	9,0	13,4					
	$\nu_{\text{NPd}}^{\text{as}}$	485	[0,03]	6,0	5,5	15,6					
	ν_{NN}	1813	[1,00]	30,3	30,3	61,2	1823,0	[1,00]	30,3	30,3	60,8

Tableau 10 : Fréquences harmoniques et décalages isotopiques calculés et observés.

Dans le tableau 10, nous comparons les valeurs prédites des fréquences harmoniques aux fréquences mesurées expérimentalement. Nous présentons également dans le même tableau une comparaison des décalages isotopiques calculées et mesurés. Ce décalage a l'avantage d'être peu sensible à l'anharmonicité.

On constate un excellent accord entre les résultats théoriques et les mesures expérimentales. Par comparaison avec Pd_2CO , où la fonctionnelle pure donnait souvent une légère sous-estimation des décalages isotopiques, nous constatons ici une très faible surestimation de ces décalages. L'utilisation des fonctionnelles hybrides (TPSSh ou B3LYP) aura comme effet d'accentuer cette surestimation.

Article 1 :

Pd₂N₂, a proteiform molecule :

Matrix isolation spectroscopy

and

density functional theory

calculations

Pd₂N₂, a proteiform molecule: Matrix isolation spectroscopy and density functional theory calculations

S. M. Souvi, B. Tremblay,^{a)} J. P. Perchard, and M. E. Alikhani^{a)}*Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité, UMR 7075 CNRS/UPMC, Université P. et M. Curie, Case courrier 49, bâtiment F74, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

(Received 15 October 2008; accepted 6 January 2009; published online 18 February 2009)

The formation of Pd₂N₂ from the cocondensation of effusive beams of Pd and N₂ in neon and argon matrices is evidenced by absorptions in the range of 2200–1800 cm⁻¹. In argon, selective irradiation in the near-infrared and visible ranges leads to interconversions between three structures, distinguished by the stretching frequency of the diatomic N₂: Bridged T-shaped (ν_{NN} at 1990 cm⁻¹), side on (ν_{NN} at 2178 cm⁻¹) and parallel (ν_{NN} at 1823 cm⁻¹). For the first two structures, the ν_{NN} mode is also accompanied by another signal below 500 cm⁻¹. An extra feature close to 490 cm⁻¹, not sensitive to irradiation at $\lambda_{\text{irr}} > 400$ nm and also assignable to a molecule with the same Pd:N₂ stoichiometry (2:1), corresponds to a centrosymmetrical Pd–N–N–Pd structure with an inactive ν_{NN} mode close to 2141 cm⁻¹, as deduced from the observation of a weak signal close to 2630 cm⁻¹ associated with this species and assignable to the combination $\nu_{\text{NN}} + \nu_{\text{PdN}}$. All these experimental data and their structural implications are fully supported by theoretical calculations [density functional theory (DFT)]. On the basis of this comparative study, we have obtained a reliable theoretical description of the spectroscopic data using the metageneralized gradient approximation functional within the unrestricted DFT (UDFT) formalism for all spin multiplets. We have also searched a stable electronic solution for each multiplet (particularly for the singlet state), in order to account for the nondynamic correlations. © 2009 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.3076925]

I. INTRODUCTION

The interest in the transition metal-dinitrogen bond, supported by its relevance to the problem of the reactivity of atmospheric nitrogen involving catalytic processes and activity of biological systems, explains the large number of studies—experimental as well as theoretical—devoted to the characterization of M_m(N₂)_n (or *m*:*n*) species.¹ Experimentally, the matrix isolation technique coupled to various kinds of spectroscopies, among which the vibrational ones play a major role, has been used for more than three decades.² The complexes of the group eight metals (Ni, Pd, and Pt) were mostly studied, in experimental conditions such that 1:*n* (*n* = 1, 2, 3) species were mainly detected.^{2,3} These works did not indicate the identification of M_mN₂ species. Recently, the formation of Cu₂N₂ and Cu₂(N₂)_n species was proposed from matrix isolation and theoretical studies.⁴ The use of the laser ablation technique for vaporizing metals, instead of the effusive beam technique, recently utilized by Andrews⁵ leads to the breaking of the N≡N bond and to the formation of many exotic neutral as well as ionic systems whose identification is deduced from theoretical calculations of their vibrational spectra. In relation with the present work, in the reaction of laser-ablated rhodium and platinum atoms with nitrogen in solid argon or neon, and with help of frequencies calculated by density functional theory (DFT), Andrews and

co-workers tentatively identified a Rh₂(N₂) parallelogram molecule⁶ and a linear Pt–N–N–Pt molecule.⁷ Finally, the optimized equilibrium structures and the binding energy of Pd₂(N₂) parallelogram molecule and a Pd₂(N₂) bridged molecule were investigated by means of *ab initio* molecular orbital methods as a model of Pd(110) surface.⁸

The purpose of this paper is to describe the properties of Pd₂N₂, as identified by infrared spectroscopy and supported by theoretical calculations. As a matter of fact the initial purpose of our work was to compare the structural properties of the isoelectronic Pd₂N₂ and Pd₂CO molecules. However the results obtained for the first one revealed to be more intricate than expected (and more complex than those for Pd₂CO), justifying to limit this paper to the electronic and spectroscopic properties of Pd₂N₂.

II. EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL DETAILS

The experimental setup for matrix isolation Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic investigation has been described in detail previously.⁹ Briefly, the Pd_m(N₂)_n (or *m*:*n*) molecules were prepared by the cocondensation of palladium vapor and N₂-rare gas mixtures onto a flat, highly polished, Rh-plated copper mirror maintained at temperatures between 3 and 6 K (neon) or 12 and 21 K (Ar) using a closed-cycle cryogenerator. A tungsten filament, mounted in a furnace assembly and wetted with palladium (Aldrich, 99.9%) was heated at about 1400 °C to generate Pd vapor. The metal deposition rate, monitored by a quartz microbalance, was of the order of 1 μg/min. High-purity argon (Air

^{a)}Authors to whom correspondence should be addressed. Electronic addresses: benoit.tremblay@upmc.fr and esmail.alikhani@upmc.fr.

TABLE I. Frequencies (cm^{-1}) of $\text{Pd}_m(\text{N}_2)_n$, or $m:n$ with $n=1$ and 2 aggregates trapped in Ar and Ne matrices.

Ar	Ne	Stoichiometry	Structure
4389.6	4405.2	1:1	
3951.1	3988.0	2:1	br
3614.0		2:1	par
	3269.0	2:0	
	3245.0	2:0	
	3230.0	$m:0, m > 2$	
	3024.0	$m:0, m > 2$	
	2973.0	2:0	
}	2634.7	2:1	lin
	2623.3		
	2603.7	1:2	
	2579.8	1:1	
	2561.0	2:1	eo
	2417.1	2:1	eo
	2233.0	1:2	
	2210.0	1:1	
	2177.9	2:1	eo
	1990.2	2:1	br
	1847.7	$m:1, m > 2$	
	1823.0	2:1	par
	1762.1	$m:1, m > 2$	
}	491.9	}	lin
	484.0		
	452.3	2:1	br
	382.2	2:1	eo
	367.1	1:1	

^aPd isotopic structure. Frequency for ¹⁰⁶Pd reported.

Liquide, 99.998%), neon (Air Liquide, 99.9995%), natural nitrogen (Air Liquide, 99.998%), and ¹⁵N₂ (Isotec, 99.0% ¹⁵N) were used as purchased. A mixture of the three isotopomers, ¹⁴N₂/¹⁵N ¹⁴N/¹⁵N₂ approximately in the ratio of 1/2/1, was prepared by electric discharge in an equimolar mixture of ¹⁴N₂ and ¹⁵N₂. The nitrogen/rare gas molar ratio was varied between 10⁻³ and 10⁻⁴ in order to minimize the formation of $m:n$, $n > 1$, aggregates. The deposition rate of this mixture was typically 1 cm³/min, which corresponds to a N₂/Pd molar ratio between 4 and 0.4. In these conditions, the formation of $m:1$ aggregates were favored with respect to the $1:n$, $n > 1$, ones.

In general, after 90 min of deposition, infrared spectra of the resulting sample were recorded, at 3 K (Ne) and 12 K (Ar), in the transmission-reflection mode between 5000 and 70 cm⁻¹ using a Bruker 120 FTIR spectrometer and suitable combinations of KBr/Ge, CaF₂/Si or 6 μm Mylar beam-splitters with either liquid N₂-cooled InSb or narrow band HgCdTe photodiodes or a liquid He-cooled Si-B bolometer, fitted with cooled bandpass filters. The resolution was varied between 0.1 and 0.5 cm⁻¹. Also, absorption spectra in the mid- and far infrared were collected on the same samples through either CsI or polyethylene windows mounted on a rotatable flange. The sample was then either annealed in order to increase the abundance of aggregates (if necessary) or irradiated at various wavelength using a 200 W Hg-Xe high-pressure arc lamp and interference filters transmitting in a

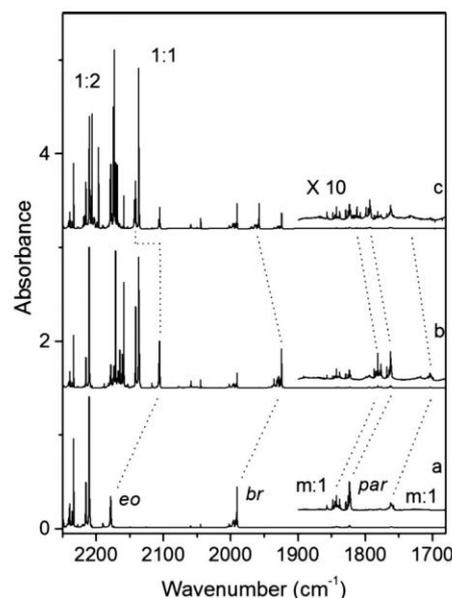


FIG. 1. Infrared spectra in the 2250–1680 cm⁻¹ range for Pd/N₂/Ar = 1/1/1000 mixtures. (a): Natural nitrogen, (b): ¹⁴N₂/¹⁵N₂=30/70, (c): ¹⁴N₂/¹⁴N ¹⁵N/¹⁵N₂=40/35/25. In the 1900–1680 cm⁻¹ range, the upper part of (a)–(c) correspond to an absorbance scale divided by 10. The dotted lines from (a) to (b) display the ¹⁴N₂/¹⁵N₂ redshifts, those from (b) to (c) the ¹⁵N₂/¹⁴N ¹⁵N blueshifts for the three eo, br and par 2:1 species. The corresponding shifts for the 1:2 and 1:1 species, in the range 2220–2130 cm⁻¹, have not been reported.

wavelength of ±5 nm around the nominal value. For irradiation in the infrared we used a broad bandpass filter transmitting above 700 nm.

Theoretical calculations have been performed with the GAUSSIAN 03 quantum chemical package¹⁰ using a DFT approach with unrestricted wave function. In this work, the B3LYP GGA and TPSS meta-GGA exchange-correlation functionals have been used with the extended 6-311+G(2df) basis set for N and SDD pseudopotential and corresponding basis set for Pd as implemented in the GAUSSIAN 03 program. In order to use a balanced basis set, the most interesting structures have been also optimized using the TPSS functional with the recently developed quadruple zeta valence quality basis sets of Weigend and Ahlrichs, labeled as def2-QZVPP and available on the EMSL Basis Set Library website,^{11,12} including the *spdfg* sets for Pd and N atoms.¹³

III. EXPERIMENTAL PART

A. Results

1. Annealing and concentration effects

In spite of highly diluted samples, relatively strong absorptions are observed in the N–N stretching region. Two of them, at about 2233 and 2210 cm⁻¹, were previously reported² and, respectively, assigned to the 1:2 and 1:1 species. The second one is predominant in the whole spectrum while the first remains weak, without significant intensity increase upon annealing carried out typically at 11 K in Ne and 30 K in Ar. In argon, below 2200 cm⁻¹, five groups of bands are measured at about 2178, 1990, 1840, 1823, and

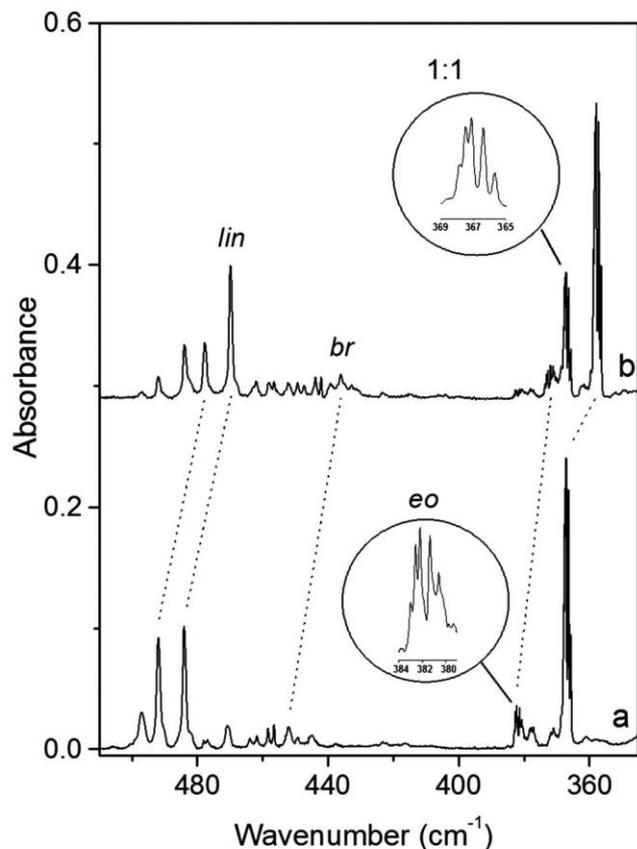


FIG. 2. $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ isotopic effect on the infrared spectrum in the $510\text{--}345\text{ cm}^{-1}$ region for Pd/ N_2 /Ar mixtures at fixed Pd/Ar molar ratio (1/1000). (a): $^{14}\text{N}_2/\text{Ar}=1/1000$, (b): $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2/\text{Ar}=30/70$. The dotted lines correspond to the $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ redshifts. The magnified parts of the spectra (circles) display the Pd isotopic structure observed for eo (a) and 1:1 species (b) at 0.1 cm^{-1} resolution. Note that the band broadening of the corresponding Pd–N stretching mode of lin and br precludes the observation of such a fine structure.

1760 cm^{-1} [Table I and Fig. 1(a)]. Three of them, at 2178, 1990, and 1823 cm^{-1} keep a constant intensity ratio of $1.1 \pm 0.2/1/0.15 \pm 0.05$ after deposition, whatever the concentration in dopants. As discussed later, they correspond to three isomers of Pd_2N_2 (2:1 species) referred to as end-on (eo), bridged (br), and parallel (par), in order of decreasing frequencies. The two others at 1840 and 1760 cm^{-1} , in constant intensity ratio of $1/0.6 \pm 0.1$, are much weaker than the first triplet. Experiments performed at a constant concentration in N_2 (of the order of 500 ppm) show that their intensity increases faster than that of the triplet when the Pd concentration increases. As an example, for samples deposited at 21 K, when this concentration increases by a factor of 4, the intensity of the triplet is multiplied by 2.5, that of the doublet by 5, while that of 1:1 increases by only 20%. This suggests a stoichiometry in Pd greater for this species responsible for the doublet which will not be examined in details in what follows. Accompanying these absorptions in the N–N stretching region, much weaker absorptions both in the far-[Fig. 2(a)] and near-infrared regions [Fig. 3(a)] can be correlated with those reported above. Among these, the relative intensity of seven groups of absorptions near 382, 452, 491, 2561, 2630, 3614, and 3951 cm^{-1} (Table I) exhibit a first-

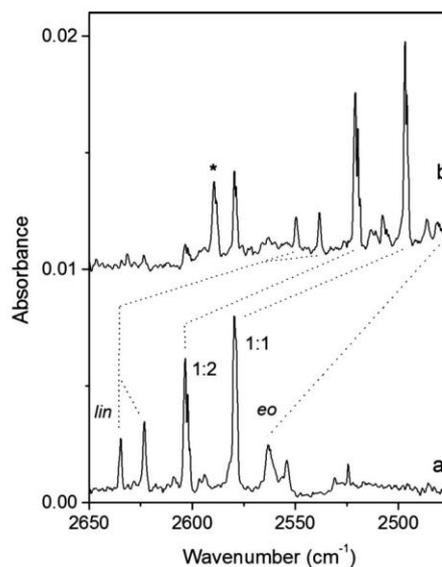


FIG. 3. $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ isotopic effect on the infrared spectrum in the $2650\text{--}2475\text{ cm}^{-1}$ region for the same Pd/ N_2 /Ar mixtures as for Fig. 2. The dotted lines correspond to the $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ redshifts. * band assigned to the mixed Pd $^{14}\text{N}_2\text{ }^{15}\text{N}_2$ 1:2 species.

order dependence with respect to the nitrogen concentration and a second-order dependence with respect to the metal. This shows that all these absorptions belong to species with the same 2:1 stoichiometry.

The same experiments were carried out in neon. Most of the features observed in argon are easily identified, with shifts of a few wavenumbers, and different site splittings (not reported in Table I). However, one striking difference is the weakness of the signals of eo close to 2200 cm^{-1} (Fig. 4). Concentration and annealing effects confirm the stoichiometry of the species responsible for all the bands observed in the various spectral domains. At the lowest concentration in N_2 (typically 400 ppm) the bands at 2200, 2009, and

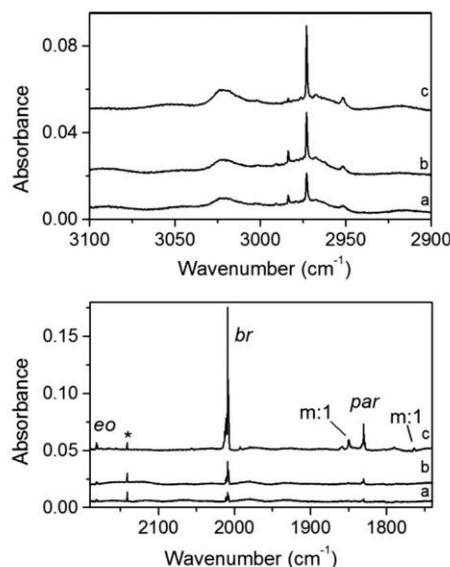


FIG. 4. Infrared spectra in the $3100\text{--}2900$ and $2190\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ regions for a Pd/ N_2 /Ne 10/5/10 000 mixture at (a) 3 K, (b) 6 K, and (c) 9 K. * free CO impurity.

TABLE II. Comparison between calculated and experimental data for four Pd₂N₂ isomers: Vibrational frequencies (cm⁻¹) of Pd₂¹⁴N₂, ¹⁴N/¹⁵N isotopic shifts and relative infrared intensities.

Compound	Mode	TPSS				Exp					
		¹⁴ N ¹⁴ N	IR Int	¹⁴ N ¹⁵ N	¹⁵ N ¹⁴ N	¹⁵ N ¹⁵ N	¹⁴ N ¹⁴ N	IR Int	¹⁴ N ¹⁵ N	¹⁵ N ¹⁴ N	¹⁵ N ¹⁵ N
eo	$\delta_{\text{N-Pd}}$	37	[0.00]	0.7	0.2	0.5					
	$\nu_{\text{Pd-Pd}}$	163	[0.00]	0.1	0.1	0.2					
	$\delta_{\text{NNPd}}^{\text{OP}}$	238	[0.00]	2.5	5.7	6.6					
	$\delta_{\text{N-Pd}}^{\text{S}}$	250	[0.04]	1.9	6.3	8.2	239.2 ^a				~7.7
	$\nu_{\text{N-Pd}}$	408	[0.03]	5.6	5.4	10.8	382.2	[0.02]	5.0	4.7	9.5
	$\nu_{\text{N-N}}$	2189	[1.00]	35.9	37.3	74.0	2177.9	[1.00]	35.4	36.4	72.6
br	$\nu_{\text{Pd-Pd}}$	170	[0.00]	0.3	0.3	0.6					
	$\delta_{\text{N-Pd}}^{\text{S}}$	192	[0.00]	4.7	0.1	4.7					
	$\delta_{\text{NNPd}}^{\text{OP}}$	287	[0.01]	2.5	7.8	9.7					
	$\nu_{\text{N-Pd}}^{\text{S}}$	381	[0.01]	5.2	5.2	10.1					
	$\nu_{\text{N-Pd}}^{\text{AS}}$	462	[0.07]	0.9	13.8	14.7	452.3	[0.08]	0.6		13.2
	$\nu_{\text{N-N}}$	2005	[1.00]	33.6	33.5	67.8	1990.2	[1.00]	33.0	32.8	66.4
par	$\nu_{\text{Pd-Pd}}$	155	[0.00]	0.0	0.0	0.0					
	Twist	281	[0.00]	4.6	4.6	9.3					
	Rock	290	[0.00]	3.8	3.8	7.3					
	$\nu_{\text{N-Pd}}^{\text{S}}$	461	[0.02]	8.5	9.0	13.4					
	$\nu_{\text{N-Pd}}^{\text{AS}}$	485	[0.03]	6.0	5.5	15.6					
	$\nu_{\text{N-N}}$	1813	[1.00]	30.3	30.3	61.2	1823.0	[1.00]	30.3	30.3	60.8
lin	$\delta_{\text{NNPd}}^{\text{S}}$	70	[0.01]	1.1	1.1	2.1					
	$\nu_{\text{N-Pd}}^{\text{S}}$	189	[0.00]	0.0	0.0	0.0					
	$\delta_{\text{NNPd}}^{\text{AS}}$	214	[0.00]	3.6	3.6	7.2					
	$\nu_{\text{N-Pd}}^{\text{AS}}$	551	[1.00]	8.3	8.3	16.5	484.0	[1.00]	7.5	7.5	14.2
	$\nu_{\text{N-N}}$	2093	[0.00]	34.9	34.9	70.7	~2141 ^b		~35	~35	~71

^aDeduced from the frequency of the combination $\nu_{\text{N-N}} + \delta_{\text{NNPd}}$ at 2417.1 cm⁻¹.

^bDeduced from the frequency of the combination $\nu_{\text{N-N}} + \nu_{\text{N-Pd}}^{\text{AS}}$ fixed at 2626 cm⁻¹.

1830 cm⁻¹ in the intensity ratio $0.3 \pm 0.05/1/0.42 \pm 0.05$ are the only ones to be observed below the strong 1:1 absorption close to 2218 cm⁻¹. These bands behave in the same way upon concentration increase while new features appear around 1850 and 1760 cm⁻¹. Progressive annealing in the range of 6–11 K leads to comparable observations, namely, the parallel growth of the eo, br, and par signals as soon as the annealing temperature (T_a) reaches 6 K while the other ones around 1850 and 1760 cm⁻¹ increase in intensity only for T_a greater than 8 K (Fig. 4).

Last, it is worth noting the presence of extra features in the mid- and near-infrared, respectively, in the ranges of 3400–2900 (Fig. 4) and 6900–6800 cm⁻¹. In the first case, the two main features located close to 2973 and 3024 cm⁻¹, behave differently, the first one growing at lower concentration in Pd than the other. Both are characterized by a series of narrow lines, 2–3 cm⁻¹ apart, merging in a broad absorption [full width at half maximum (FWHM) of 26 and 14 cm⁻¹, respectively]. They are accompanied by satellites between 3400 and 3300 cm⁻¹ (Table I). Annealing effects on highly diluted samples confirm the existence of two sets of bands: The first one involves the 2973–3245–3269 cm⁻¹ absorptions, present upon deposition and increasing in intensity when T_a reaches 6 K; the second one at 3024–3230 cm⁻¹, increasing only when T_a reaches 9 K. These behaviors remarkably parallel those mentioned above for $m:1$ species, namely, the first set eo, br, and par and second the 1850–1760 cm⁻¹ system.

All these bands are not significantly sensitive to the con-

centration in N₂ and have also been observed, with the same relative intensities, in our Pd/CO/Ne spectra. Considering the possibility of contamination by H₂ as the origin of these bands we have carefully examined the spectral region of 1000–700 cm⁻¹ in which other band of Pd(H₂)_n, $n=1,2$, should be expected with comparable intensities.¹⁴ No correlation has been established and very weak features around 950 and 870 cm⁻¹ are probably due to reaction of Pd_m with dioxygen present as impurity traces since we observed the PdO₂ species at 1030 cm⁻¹.¹⁵

2. Isotopic effects

Isotopic substitutions were carried out, using either binary (¹⁴N₂+¹⁵N₂) or ternary (¹⁴N₂+¹⁵N¹⁴N+¹⁵N₂) mixtures. For binary mixtures at various ¹⁴N₂/¹⁵N₂ isotopic ratios, the NN stretching mode of eo, br, and par gives rise to only two components, one for ¹⁴N₂, the other for ¹⁵N₂, in a frequency ratio close to the square root of the inverse of their reduced mass ($(14/15)^{1/2}=0.966$) (Table II and Fig. 1). In neon the ¹⁴N₂/¹⁵N₂ shifts in the region of 2200–2100 cm⁻¹ allow two kinds of signals to be distinguished; only those at 2199.9 and 2198.8 cm⁻¹ with shifts of 73.4 and 73.3 cm⁻¹ can be associated with eo by comparison with those observed for the same species in argon (72.6 cm⁻¹ for the main site at 2177.9 cm⁻¹, exactly the same relative shift). For ternary mixtures the scrambled ¹⁴N¹⁵N isotopomers give rise to ¹⁴N¹⁵N stretching bands roughly halfway between those of ¹⁴N₂ and ¹⁵N₂ with, in neon, remarkable small splitting of

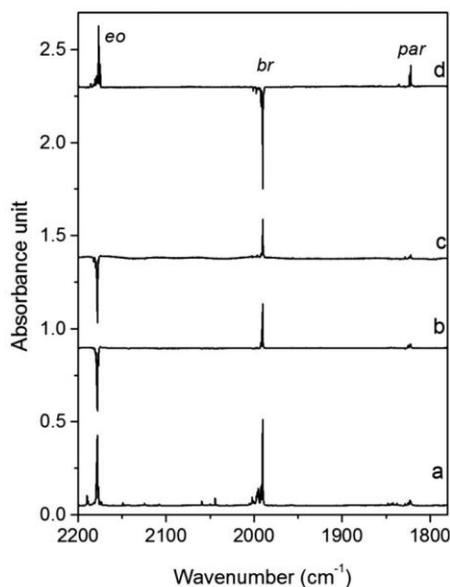


FIG. 5. Irradiation effects observed for samples with approximately the same Pd/N₂/Ar concentration: 1/1/1000. (a) Spectrum recorded just after deposition, (b): Difference spectrum (after-before) 30 min irradiation at $\lambda_{\text{irr}} > 700$ nm, (c) difference spectrum (after-before) 30 min irradiation at $\lambda_{\text{irr}} = 546$ nm, and (d) difference spectrum (after-before) 30 min irradiation at $\lambda_{\text{irr}} = 436$ nm after 30 min irradiation at $\lambda_{\text{irr}} = 546$ nm.

1.0 and 0.2 cm^{-1} for eo and br, respectively. No splitting is observed for par, although the linewidths are comparable in the three cases (0.2 cm^{-1}). In argon, the same splittings occur, the one observed for br being deduced from the broadening of the $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ band with respect to those of $^{14}\text{N}_2$ and $^{15}\text{N}_2$ (0.6 instead of 0.4 cm^{-1}).

In the low frequency domain a possible Pd isotopic structure is expected for modes involving large amplitude motions of the Pd atoms. In only one favorable case, that of the mode of eo close to 380 cm^{-1} , such a structure has been clearly identified, with a FWHM of only 0.25 cm^{-1} for each component (Fig. 2). Surprisingly this isotopic structure is close to that observed for the Pd–N₂ stretching mode of the 1:1 species at 365 cm^{-1} ,¹⁶ with five main components corresponding to the 104-105-106-108-110 isotopes of Pd. This point will be discussed in the section devoted to the vibrational analysis.

3. Irradiation effects

In the absence of data on the electronic spectra of Pd_m for wavelengths shorter than 1400 nm, irradiations at about ten different wavelengths in the visible and near-UV were carried out. Only those giving rise to the most significant effects will be described below. In the infrared, where absorptions of Pd_m aggregates were observed in Ne, we have only used a broad bandpass filter transmitting above 700 nm.

The results in Ar will be described first, the Pd concentration being kept high, of the order of 1000 ppm, that of N₂ varying between 400 and 2000 ppm. Since the photoconversion rates are site dependent, the intensity measurements, mainly performed on the N–N stretching mode, involve the whole set of bands characterizing each species: Those in the

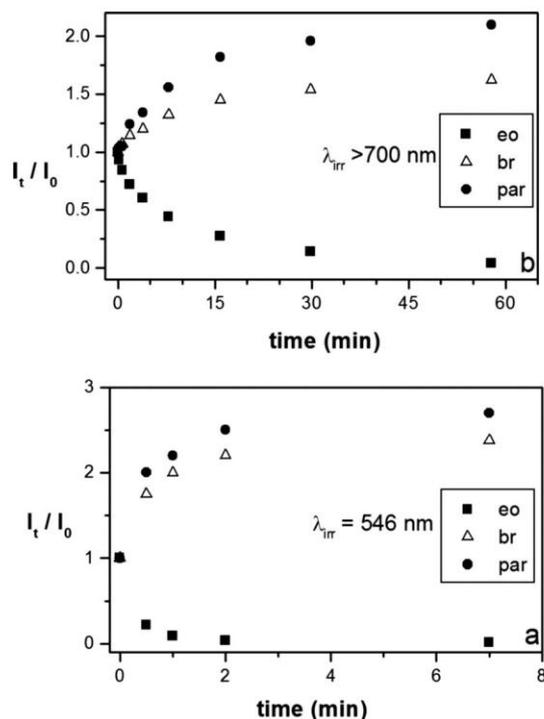


FIG. 6. Time development of the interconversion of the 2:1 species upon irradiation at (a) $\lambda_{\text{irr}} > 700$ nm and (b) at $\lambda_{\text{irr}} = 546$ nm in the experimental conditions of Fig. 5. ■: eo, △: br, and ●: par.

range of 2190–2174 for eo, 2006–1988 for br, and 1830–1818 cm^{-1} for par. On the other hand, as photoconversion processes are noticeably dependent on the initial state, the results reported below describe irradiations performed just after deposition, unless otherwise stated.

a. Argon matrix For the 2:1 species, trapped in argon, the effects of the most efficient irradiation wavelengths, $\lambda_{\text{irr}} > 700$, $\lambda_{\text{irr}} > 546$, and $\lambda_{\text{irr}} > 436$ nm, are displayed in Fig. 5 [spectra (b), (c), and (d), respectively], while Figs. 6 and 7 display the time development of the interconversions. The irradiations at $\lambda_{\text{irr}} > 700$ and $\lambda_{\text{irr}} > 546$ nm were carried out just after sample deposition, the one at $\lambda_{\text{irr}} > 436$ nm followed that at $\lambda_{\text{irr}} > 546$ nm. Each case will be now examined.

Broadband irradiation at $\lambda_{\text{irr}} > 700$ nm: Strong intensity changes are observed for eo, br, and par bands, the eo bands decreasing by one order of magnitude and those of br and par increasing by factors of 1.5 and 2, respectively, after half an hour irradiation [Fig. 5(b)]. The relative intensity variations versus time are displayed in Fig. 6(a).

Defining the conversion advancement as $a_t = (I_t - I_0) / (I_\infty - I_0)$, where I means the intensity of one NN stretching band and the indices 0, t , and ∞ refer to the initial, intermediate, and final times, we deduce from Fig. 6 that a_t has the same value for eo, br, and par whatever t . As a corollary the characteristic time of conversion $t_{1/2}$, defined as the time required for converting half of the quantity converted at infinite time (here reduced to 1 h), is found equal to 6.5 ± 0.5 min for the three species.

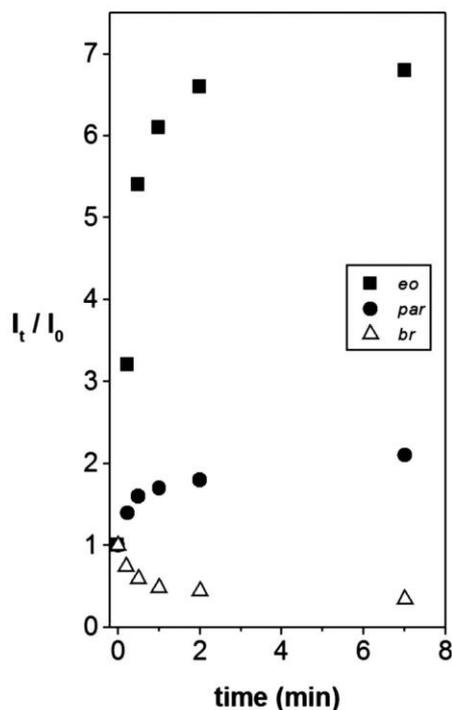


FIG. 7. Time development of the interconversion of the 2:1 species upon irradiation at $\lambda_{\text{irr}}=436$ nm following that at 546 nm in the experimental conditions of Fig. 5. ■: eo, △: br, ●: par.

Irradiation at 546 nm: Figure 6(b) displays the time development of the ν_{NN} band intensities normalized to their values before irradiation for the three species. The results are comparable with those obtained for irradiation at the $\lambda_{\text{irr}} > 700$ nm except that the characteristic time of conversion is now equal to 34 ± 2 s. Concerning the other species, one should mention that the 1:1 complex is not sensitive to this irradiation while the 1840–1850 cm^{-1} system decreases by one order of magnitude in 2 min, the one close to 1760 cm^{-1} increasing with the same characteristic time close to 30 s.

Irradiation at 436 nm: Irradiation at 436 nm carried out just after deposition induces the conversion of br into par, eo remaining unchanged. Typically after 15 min irradiation the br signals decrease to 40% of their initial values, those of par increase by a factor of 4. Furthermore the 1:1 species remains unchanged while the absorptions around 1840 and 1760 cm^{-1} totally vanish. The conversion processes are largely different when this irradiation occurs after another one. A striking example is observed in the case where this irradiation occurs after that at 546 nm [Fig. 5(d)]. The br form is then converted into both par and eo, the last one having nearly totally disappeared in the preliminary step. The kinetics of the conversion is displayed in Fig. 7 where the intensity of the three species is normalized to their values before irradiation. The intensity of eo increases by a factor of 7. The characteristic times of conversion are 21 ± 2 s for br and eo and 30 ± 5 s for par. As for the other bands, that of 1:1 is not affected while those around 1840 and 1760 cm^{-1} , respectively, increase and decrease, the last ones having totally disappeared after 15 s irradiation.

Irradiation at 365 nm: After 15 min irradiation the intensity of eo is reduced to one-third of its initial value, that of

par increases by a factor of 1.35, br remaining nearly unchanged. An interesting point is the disappearance of a doublet at 2634.7–2623.3 cm^{-1} , which was not affected in the irradiations previously described. The same behavior is observed for the doublet at 491.9–484.0 cm^{-1} .

b. Neon matrix Irradiations carried out under the same conditions as in Ar matrix lead to disappointing results, all the bands under scrutiny decreasing in intensity or remaining unchanged. Two examples, whose results contrast with those obtained in Ar and underline the prominent role played by the matrix in the photoprocesses, will be reported. In both cases experiments were carried out after sample annealing. On the one hand, 30 min irradiation at 546 nm, which leads to a nearly complete disappearance of eo and intensity increase of br and par in argon, gives rise in Ne to an intensity decrease in about 20% for these two last species, eo remaining unchanged. On the other hand, after 15 min irradiation at 436 nm the intensities of the eo, br, and par bands decrease, respectively, to 96%, 85%, and 78% of their initial values while in Ar the intensity decrease of br was counterbalanced by the increase in eo and par. Other observations, shared by these two irradiations, are the intensity decrease in the signals in the range of 3400–2900 cm^{-1} and the disappearance of the band at 1764.7 cm^{-1} . Concerning the first ones, one has again to distinguish two sets of bands: Those at 2973, 3245, 3269 cm^{-1} whose intensity decrease varies between 50% (546 nm) and 75% (436 nm) of their initial values after 15 min irradiation, and those at 3024 and 3230 cm^{-1} which totally vanish in less than 1 min. This behavior is also observed for the band at 1764.7 cm^{-1} .

B. Discussion

In the concentration range chosen, $\text{N}_2/\text{rare gas}$ (RG) molar ratio between 1000 and 300 ppm and Pd/RG between 500 and 100 ppm, the formation of the 1:n aggregates, $n \geq 2$, has been drastically reduced and that of the m:1 species, $m \geq 2$, favored. This is obviously demonstrated when one divides the N–N stretching spectral region into two parts: The domain above the signal of the 1:1 species close to 2215 cm^{-1} , where the 1:n, $n > 1$, species absorb and the domain below, where the bands due to m:n, $m > 1$ and $n = 1$, predominate. It is clear that, in most of our experiments, this second domain is more populated than the first one and includes five main bands, three labeled eo, br, and par, the two others being located at lower frequencies, around 1840 and 1760 cm^{-1} .

1. Concentration and annealing effects

Concentration increase in Pd at constant N_2 concentration clearly shows a common growth rate for eo, br, and par which are identified at lower concentration in Pd than the 1840–1760 cm^{-1} bands. Annealing effects after irradiation at 436 nm in Ne corroborate the common behavior of eo, br, and par, on the one hand, and that of the 1840–1760 cm^{-1} bands, on the other hand, and furthermore extend these similarities to the absorptions around 3000 cm^{-1} . Concerning these last ones, the absence of dependence in N_2 concentration and the absence of $\text{Pd}(\text{H}_2)_n$ aggregates lead to assign them to Pd_m aggregates. This extension will be discussed

below. For the moment, the conclusion to be drawn is that eo, br, and par species have the same $m:n$ stoichiometry; furthermore, since they are the first appearing upon Pd concentration increase, and at concentration in N_2 such that the 1:2 species is not present (typically 300 ppm) one may reasonably suggest $m=2$ and $n=1$ for the three. As seen below, this conclusion is well confirmed by isotopic substitutions and theoretical calculations.

2. Isotopic effects

The presence of only one dinitrogen molecule in the eo, br, and par species is well supported by the presence of only two N–N stretching bands in the samples containing mixtures of $^{14}N_2$ and $^{15}N_2$, one due to $Pd_2^{14}N_2$ and the other to $Pd_2^{15}N_2$. Considering now the scrambled $Pd_2^{14}N^{15}N$ species, remarkable small splittings of 1.0 and 0.2 cm^{-1} are observed for eo and br, respectively.

This is a strong argument for the nonequivalence of the two N atoms in these isomers, one component corresponding to the $Pd_2^{14}N^{15}N$ isotopomer, the other to $Pd_2^{15}N^{14}N$. *E contrario* the absence of such splitting for the par signals close to 1820 cm^{-1} suggests the equivalence of the two N atoms. Finally, taking into account the relative N–N shifts with respect to the free N_2 molecule (2330 cm^{-1}) one may reasonably predict an end-on structure for eo, a bridged side-on structure for br, and a parallel structure for par in which each N atom interacts with one Pd. These propositions will be discussed and confirmed by theoretical calculations.

3. Irradiation effects

Since photolytic and photoconversion processes play an important role in this study it is useful to recall the properties of the optical spectra of atomic Pd trapped in RG matrices obtained by Ozin's and Kolb's groups in the 80s.^{17,18} Note that in all cases the Pd/RG molar ratio was kept as low as 10^{-4} , excluding, according to these authors, the formation of Pd_m , $m \geq 2$, aggregates. The $4d \rightarrow 5p$ transitions of atomic Pd are located in the range of 250–210 nm. They exhibit large matrix blueshifts, indicative of a narrow matrix cage, which suggests interstitial trapping sites for this atom. This is confirmed by a very efficient thermally induced diffusion in rare gas solids. The $4d \rightarrow 4f$ transitions observed in Ne around 155 nm are weaker with smaller blueshifts. These studies were complemented by adding N_2 to the Pd/RG mixtures. For N_2 /RG molar ratios of the order of 10^{-2} or less new features, located in the ranges of 240–200 and 345–300 nm, are assigned to the 1:1 species. At higher concentration in N_2 other absorptions develop in the same spectral regions but their overlaps make their individual assignment difficult.

Our experimental conditions are significantly different from the previous ones and the presence of Pd aggregates absorbing at much greater wavelength than atomic Pd is at the origin of efficient photoconversion processes in the infrared and in the visible. Three main pieces of information have been obtained:

- (1) in Ar a direct correlation exists between absorptions in the mid- and far infrared,

- (2) in Ar a confirmation of the interconversion between eo, br, and par is obtained through the kinetics studies, and
- (3) from the comparison between Ar and Ne, the capital role played by the matrix in the irradiation effects—either photodissociation or photoisomerization processes—according to the rigidity of the medium or stronger interaction with a more polarizable cage is evidenced.

Item 1 is trivial but is worth being developed on one point, namely, the case of the puzzling far-infrared doublet 491.9–484.0 cm^{-1} , remarkably strong with respect to the other absorptions in the same range. It is not sensitive to irradiations above 400 nm, unlike the other species so far observed, has no counterpart in the N–N stretching region but can be correlated with a doublet at 2634.7–2323.3 cm^{-1} . Assigning it to the combination $\nu_{N-N} + \sim 488$ cm^{-1} leads to a ν_{N-N} frequency close to 2141 cm^{-1} .

The absence of absorption at this frequency suggests a centrosymmetrical structure for this aggregate, perhaps of the type PdNNPd (labeled as lin in Tables). This proposition will be confirmed by DFT calculations.

Item 2 refers to the kinetics of irradiations in Ar matrix, in the infrared ($\lambda_{irr} > 700$ nm) and in the visible (546 and 436 nm). In each case the characteristic time of conversion and the conversion advancement are found equal for the three species under scrutiny, only dependent on the wavelength of irradiation and on the history of the sample.

These results suggest that the excited precursor is converted into isomers whose population ratio depends on the history of the sample. The process of course essentially involves electronic transitions of the metallic part of the complex which occurs at wavelengths probably weakly shifted with respect to those of pure Pd_m aggregates. This is the reason why we assign the two kinds of bands around 3000 cm^{-1} in neon either to Pd_2 (correlation between 2973–3245–3269 cm^{-1} and eo-br-par) or to Pd_m , $m > 2$, (3230–3024 and 1850–1764 cm^{-1}).

Item 3 demonstrates that the process of excitation of the precursor implies its fragmentation, followed either by recombination (Ar) or by large amplitude translation of the fragments (Ne). The first step fragmentation does not imply the formation of the PdN whose characteristic absorption, expected around 900 cm^{-1} , has not been detected in Ne.

IV. THEORETICAL PART

All the theoretical results reported in this part are obtained with the use of 6-311+G(2df) and SDD basis sets. In order to check the reliability of such an unbalanced basis set for Pd and N atoms, some additional optimizations have been carried out using the def2-QZVPP bases. A shorthand notation is explicitly given in parentheses, (QZVPP), to denote the results obtained with the def2-QZVPP bases.

A. Spectroscopic calibration of the functional

Experience has shown that the TPSS meta-GGA functional, and pure DFT functionals, in general, provide reasonable predictions for transition metal-containing compounds

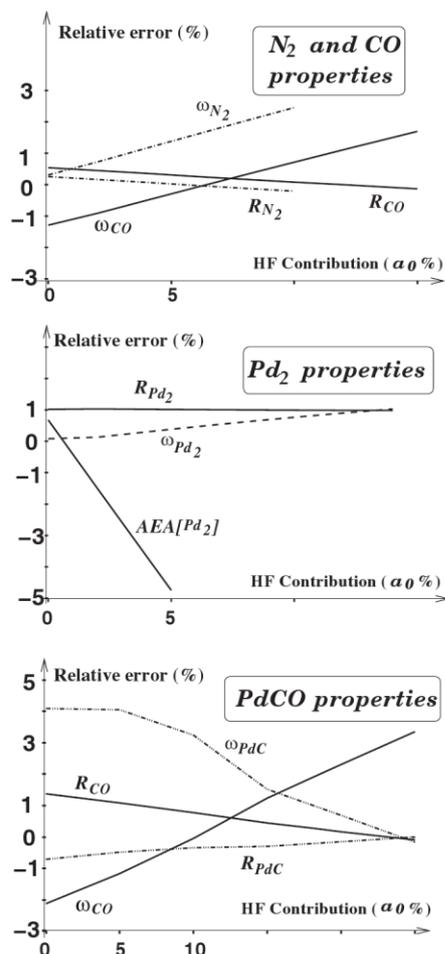


FIG. 8. Relative error (in percent) with respect to the experimental data vs the HF contribution ($E_{xc}^{\text{TPSSH}} = a_0 E_x^{\text{exact}} + (1 - a_0) E_x^{\text{TPSS}} + E_c^{\text{TPSS}}$) in the exchange TPSS functional.

which present a non-negligible multireference character.^{19–22} To check the accuracy of this functional, we compare the calculated values to the experimental data for some well known spectroscopic parameters (energy, bond length, and vibrational frequencies) of the CO, N₂, PdCO, and Pd₂ compounds. Figure 8 displays the relative errors (in percent) of the calculated values with respect to the experimental ones as a function of the HF contribution in the exchange functional ($E_{xc}^{\text{TPSSH}} = a_0 E_x^{\text{exact}} + (1 - a_0) E_x^{\text{TPSS}} + E_c^{\text{TPSS}}$). The experimental data were taken from Ref. 23 (for CO and N₂), Refs. 24 and 25 (for PdCO), and Refs. 26 and 27 (for Pd₂).

One notes that in the case of free CO and N₂ molecules, the relative errors are smaller than 2% for the calculated bond lengths and vibrational frequencies. Similar behavior is observed for the bond lengths in the PdCO complex, while the relative error increases up to 5% for the vibrational frequency of the CO subunit.

It is noteworthy that among these molecules only Pd₂ is actually of strong multiconfigurational character.^{19,28} For this dimer, the relative error on the calculated adiabatic electron affinity (AEA) ([Pd₂]) increases drastically with the nonlocal exchange increase, so that the relative error could reach 10% for $a_0 = 0.10$.

Judging from the relative errors with respect to the ex-

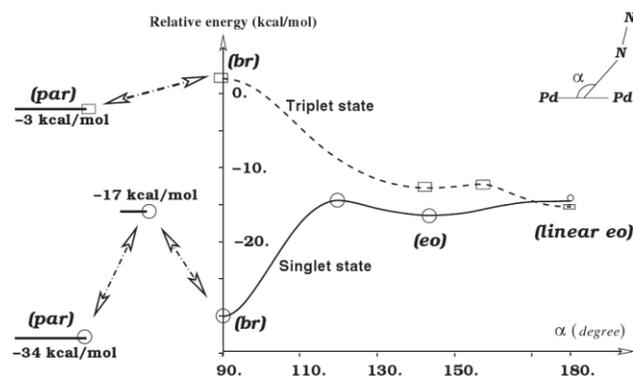


FIG. 9. Potential energy profiles of Pd₂N₂ for two multiplet (singlet and triplet) states along the reaction coordinate, α . In the left side of this figure, the energetic position of three stationary points (one par for each multiplet and one TS for singlet spin) is also included.

perimental values, the pure TPSS ($a_0 = 0$) functional shows better agreement than the hybrid ones. Consequently, we will report only the results obtained with the TPSS functional which presents a relative error about 5% with respect to the experimental results.

B. Results

1. Structural and energetic analysis

The singlet and triplet potential curves for the isomerization reaction of Pd₂N₂ are displayed in Fig. 9. Molecular structures are optimized along the reaction path through the reaction coordinate represented by angle α in Fig. 9. The energy, depicted on the vertical axis, represents the relative energy of each optimized point along the reaction path with respect to the ground state of subunits: Pd₂(triplet) + N₂(singlet). On the curve of the triplet state, we distinguish two minima and two maxima: The linear end-on (−17 kcal/mol at $\alpha = 180^\circ$) and bent end-on (−12 kcal/mol at $\alpha = 140^\circ$) structures which are interconnected by a transition state, the first maximum, located at $\alpha = 155^\circ$ (−11.5 kcal/mol). The bridged T-shaped structure (+2 kcal/mol at $\alpha = 90^\circ$) is the second maximum which connects a parallel structure (−3 kcal/mol) to the end-on one. Accordingly, the lowest lying structure on the triplet state, linear end-on ($C_{\infty v}$), is the unique product in this multiplet surface, whose formation from ground state reactants does not require any electronic energy. As shown in Fig. 9, the triplet linear end-on product leads to the formation of the bent end-on structure (−17 kcal/mol at $\alpha = 143^\circ$) on the singlet surface through the two-state crossing located near the lowest minimum of the triplet state. These considerations remain valid when using a larger basis “QZVPP:” (i) the linear end-on structure is the lowest lying structure on the triplet state (17.2 kcal/mol); (ii) it lies slightly lower than its singlet counterpart (−16.4 kcal/mol) which allows a crossover between singlet and triplet curves to take place. Consequently, the effectively observable reaction products are all singlets. Three structures have been found on the singlet surface: eo, br, and par. Geometrical and energetic properties are sketched in Fig. 10. We note that the end-on structure can lead to two other ones (br and par) by overcoming a small energy barrier (2 and 3 kcal/mol, respec-

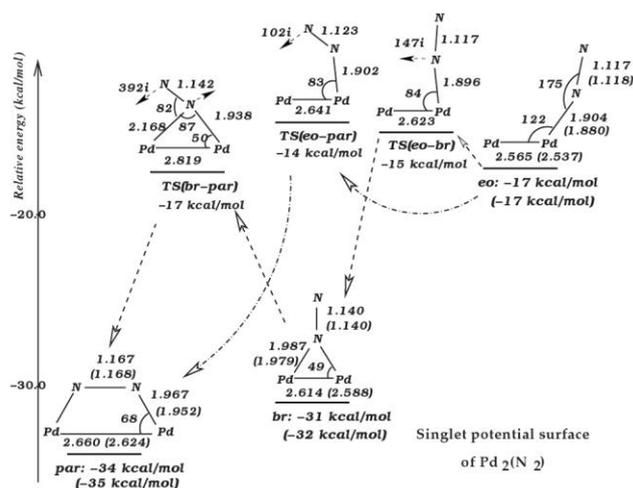


FIG. 10. Optimized geometrical parameters (distance in Å and angle in degrees) and relative energies (kcal/mol) of the three minima on the singlet potential surface with corresponding transition state for each pair. The three symbols eo, br, and par are used for three end-on, bridged T-shaped, and parallel structures, and TS for the transition state. For each of them, the imaginary frequency accompanied by an arrow is also given. The energetic and bond length values calculated with the QZVPP basis set are reported in parentheses.

tively). It seems that this barrier is high enough to allow this structure to be stabilized in the Ar matrix but not in the neon solid cage (see the experimental discussion in Sec. III B), which quenches the formation energy less than in Ar. The barrier height of the br→par isomerization, however, was calculated to be large enough (14 kcal/mol) to prevent any thermal conversion at low temperature. In Fig. 10 are also reported the imaginary frequency with corresponding motion for each transition structure.

Compared to the bond length of free Pd₂ and N₂, the geometrical changes for br and par are actually large (6%–8% for Pd–Pd and 4%–6% for N–N distances). In the case of eo, the corresponding changes are only around 4% and 2%, respectively. The Pd–Pd lengthening in the transition structures ranges from 6% (eo→br) to 14% (br→par). Here, we should again notice that the binding energies of the three structures (eo, br, and par) obtained with “QZVPP” are very close to those calculated with the TZVP/SDD’s basis set (–17, –32, and –35 kcal/mol versus –17, –31, and –34 kcal/mol). Furthermore, as displayed in Fig. 10 the bond lengths calculated with a smaller basis set are very similar to those found with the quadruple zeta bases.

It is noteworthy that we also found a linear centrosymmetric structure, Pd–N=N–Pd, at the singlet surface whose energetic stability is around 24 kcal/mol with respect to Pd₂(triplet)+N₂(singlet). The Pd–N and N–N distances were calculated to be 1.906 and 1.133 Å, respectively.

2. Vibrational analysis and comparison with experiment

Vibrational frequencies have been calculated within the harmonic approximation for four possible Pd₂N₂ isomers in the singlet state. Vibrational frequencies, isotopic shifts with respect to ¹⁰⁶Pd₂¹⁴N₂, and the relative infrared intensities (normalized with respect to the NN mode) are gathered in

TABLE III. Experimental and calculated Pd–N frequencies for the isotomers of the 2:1 Pd_b–Pd_a–N₂ eo species and comparison with the experimental data for the 1:1 Pd_a–N₂ species.

Pd _a	1:1 expt.	2:1 eo expt.	2:1 eo calc. ^a
110	365.7	380.6	406.1
108	366.4	381.4	406.9
106	367.1	382.2	407.7
105	367.5	382.6	408.2
104	367.9	383.0	408.6

^aWith the mass 106 for the Pd_b atom.

Table II. For the sake of comparison, we have also reported the experimentally observed frequencies in the last columns of Table II. For the linear Pd₂N₂ (*D_{∞h}*), we have two degenerate modes (symmetric and asymmetric NNpd bendings) leading to five vibrational frequencies instead of six for the three other structures. One can easily see that the calculated frequencies (with the TPSS functional) are generally in nice agreement with the experimental ones.

Compared to the free N₂ molecule, the ν_{NN} frequency is redshifted by 176, 360, 552, and 272 cm^{–1}, for the eo, br, par, and lin structures, respectively, in rather good agreement with the experimental ones, 152, 340, 507, and 190 cm^{–1}. Nevertheless, the worse result concerning the lin structure could be essentially explained by the fact that the theoretical model investigated here is not so well adapted for the Pd+N₂ interaction as it is for the Pd₂+N₂ reaction. One can also easily check this point seeing Fig. 8. A well reproduction of the spectroscopic properties of PdCO clearly requires the adjustment of the exchange functional by an amount of the exact exchange around 10%–12%, while it has been fixed at zero in the present study. In order to clarify the effect of the exact exchange, a systematical theoretical work is in progress in our group which will be submitted soon.

The calculated frequency shifts due to the isotopic ¹⁴N/¹⁵N substitutions agree well with the experimental values. As for the calculated ¹⁴N ¹⁵N splitting induced by the nonequivalence of the two nitrogen atoms in eo and br, it reproduces approximately the experimental values, 1.4 and 0.1 against 1.0 and 0.2 cm^{–1} observed for eo and br, respectively.

Finally, we want to close the vibrational study with a brief presentation of the effect of the five most important isotopes of (^{110,108,106,105, or 104})Pd on the Pd–N stretching mode of the four 2:1 molecules.

- For eo, in which the two Pd atoms are nonequivalent, the isotopic structure is calculated in good agreement with the experimental values (Table III). Note that this splitting is the same as the one observed for the 1:1 species, demonstrating that in eo the second Pd atom (Pd_b in Table III) is not involved in the Pd_a–N stretching.
- For br and par, in which the two Pd atoms are equivalent, the isotopic pattern is complicated by the presence of 15 different Pd₂ isotopic species at the origin of many overlapping Pd–N stretching lines. This explains the absence of structure of the corresponding band of br

at 452.3 cm^{-1} , possibly at the origin of its broadening (FWHM 1.6 cm^{-1} , see Fig. 2).

- For lin, in which the Pd atoms are equivalent but not tied to each other, the splitting between successive components is calculated of the order of 0.15 cm^{-1} . Unfortunately the observed linewidth (FWHM of 1.5 cm^{-1}) excludes any appearance of fine structure in the bands observed at 491.9 and 484 cm^{-1} .

V. CONCLUSIONS

The study of Pd_2N_2 performed by coupling matrix isolation FTIR spectroscopy and DFT techniques has shown that the following:

- (1) Four isomers have been experimentally detected: Three of them contain the Pd_2 molecule, and the fourth is centrosymmetric with a linear Pd–N–N–Pd structure ($D_{\infty h}$). Two Pd_2N_2 structures (eo and br) have been characterized by two bands in the mid- and far-infrared regions, corresponding, respectively, to the N–N and Pd–N stretching modes. Their $^{14}\text{N}\ ^{15}\text{N}$ mode displays a fine structure proving the nonequivalence of the N atoms.
- (2) The three Pd_2N_2 isomers can be interconverted by photochemistry processes, especially with irradiations at $\lambda_{\text{irr}} > 700, 546,$ and 436 nm , in Ar matrix.
- (3) The photolysis of $m:1$ species parallels that of Pd_m cluster and the process of excitation of the precursor implies its fragmentation followed either by recombination (Ar) or by large amplitude translation of the fragments (Ne). Comparison between Ar and Ne has evidenced the capital role played by the matrix in the irradiation effects—either photodissociation or photoisomerization processes—according to the rigidity of the medium.
- (4) From a theoretical point of view, the 2:1 complexes evolve only on the singlet surface of the potential energy.
- (5) Theoretical analysis of the vibrational spectra perfectly supports the experimental finding for all the detected species. In particular, the subtle $^{14}\text{N}\ ^{15}\text{N}$ and Pd isotopic effects confirm the proposed structures.

- (6) Finally, it has been shown how we can choose and calibrate the exchange-correlation functional to obtain a reliable description of the spectroscopic properties.

ACKNOWLEDGMENTS

Many helpful discussions with L. Manceron are gratefully acknowledged. We also thank D. Carrere for technical assistance in preparing the samples and recording the spectra.

- ¹M. D. Fryzuk and S. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **200–202**, 379 (2000).
- ²H. Huber, E. P. Kundig, M. Moskovits, and G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 332 (1973).
- ³E. P. Kundig, M. Moskovits, and G. A. Ozin, *Can. J. Chem.* **51**, 2710 (1973).
- ⁴F. Elustondo, J. Mascetti, and I. Pápai, *J. Phys. Chem. A* **104**, 3572 (2000).
- ⁵L. Andrews, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **97**, 63 (1998).
- ⁶A. Citra and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **103**, 3410 (1999).
- ⁷A. Citra, X. F. Wang, and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **105**, 7799 (2001).
- ⁸T. Matsubara, T. Nagai, M. Nagaoka, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3235 (2001).
- ⁹D. Danset and L. Manceron, *J. Phys. Chem. A* **107**, 11324 (2003).
- ¹⁰M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 03, Revision D.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- ¹¹C. Feller, *J. Comput. Chem.* **17**, 1571 (1996).
- ¹²K. Schuchardt, B. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, and V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, and T. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **47**, 1045 (2007).
- ¹³F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- ¹⁴L. Andrews, X. F. Wang, M. E. Alikhani, and L. Manceron, *J. Phys. Chem. A* **105**, 3052 (2001).
- ¹⁵X. F. Wang and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5812 (2001).
- ¹⁶W. Klotzbuecher and G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2672 (1975).
- ¹⁷G. A. Ozin and J. Garcia-Prieto, *J. Phys. Chem.* **92**, 325 (1988).
- ¹⁸W. Schrittenlacher, W. Schroeder, H. H. Rotermund, H. Wiggerhauser, R. Grinter, and D. M. Kolb, *J. Chem. Phys.* **85**, 1348 (1986).
- ¹⁹N. E. Schultz, B. F. Gherman, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **110**, 24030 (2006).
- ²⁰V. Staemmler, P. Reinhardt, F. Allouti, and M. E. Alikhani, *Chem. Phys.* **349**, 83 (2008).
- ²¹D. Danset and L. Manceron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 583 (2005).
- ²²G. L. Gutsev, B. K. Rao, and P. Jena, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5374 (2000).
- ²³K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Constant of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- ²⁴B. Tremblay and L. Manceron, *Chem. Phys.* **250**, 187 (1999).
- ²⁵N. Walker, J.-H. Hui, and M. Gerry, *J. Phys. Chem. A* **106**, 5803 (2002).
- ²⁶J. Ho, K. M. Ervin, M. L. Polak, M. K. Gilles, and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **95**, 4845 (1991).
- ²⁷J. L. Jules and J. R. Lombardi, *J. Phys. Chem. A* **107**, 1268 (2003).
- ²⁸K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **89**, 6310 (1988).

Références

- R1) V. Bertin, E. Agacino, R. Lopez, E. Poulain, *J. Mol. Struct. : THEOCHEM* **2006**, 796, 243
- R2) D. G. Truhlar, N. E. Schultz, *J. Chem. Phys. B* **2006**, 110, 24030
- R3) K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 6310
- R4) D.R. Salahub, M.C. Zerner Editors, *The Challenge of d and f electrons : Theory and Computation*, ACS Symposium Series 394 . A.C.S. ,Washington D.C., **1989**
- R5) E. Whittle, D.A. Dows, G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1943
- R6) B.Tremblay, L. Manceron, G. L. Gutsev, L. Andrews, Partridge III, H. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 8479
- R7) B. Liang, M. Zhou, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 3905
- R8) S. M. O. Souvi, B. Tremblay, J-P. Perchard, M.E. Alikhani, *J. Chem. Phys.* **2009**,130, 074304
- R9) C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards, U. S. Government Printing Office: Washington, DC, **1949**, Vol. I-III.
- R10) K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 6573
- R11) Filatov, *M. Chem. Phys. Lett.* **2003**, 373, 131
- R12) G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1988**, 65, 1321
- R13) P. Nava, M. Sierka, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 5338
- R14) J.Ho, K. M. Ervin, M. L. Polak, M. K. Gilles, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4845
- R15) J. R. Lombardi, B. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2431
- R16) S. S. Lin, B. Strauss, A. Kant, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 2282
- R17) I.Shim, K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 5107
- R18) C. Xiao, S.Klüger, T. Belling, M. Mayer, N. Rösch, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, 74, 405
- R19) K.P. Huber, G. Herzberg, in: *Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules*, vol. IV, Van Nostrand, New York, **1979**
- R20) B. Kalita, R. C. Deka, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127 244306
- R21) I. Shim, K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 5107
- R22) M. D. Morse, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **1986**, 86, 1049
- R23) R. S. Krasov, *Teplofiz. Vyz. Temp.* **1975**, 13, 441
- R24) A. R. Miedema, K. A. Gingerich, *J. Phys. B*, **1979**, 12, 2081
- R25) B. Tremblay, L. Manceron, *Chem. Phys.* **1999**, 250, 187
- R26) N.R. Walker, J.K.-H. Hui, M.C.L. Gerry, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 5803
- R27) R. Ahlrichs, P. Scharf, C. Erhardt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 890
- R28) R.D. Cowan, D.C. Griffin, *J. Opt. Soc. Am.* **1976**, 66, 1010
- R29) M.R.A. Blomberg, C.B. Lebrilla, P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 150, 522
- R30) M. Filatov, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 365, 222

- R31) M. Filatov, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 6741
R32) D. Dai, S. Roszak, K. Balasubramanian. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1471
R33) L. F. Pascios, P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 2664

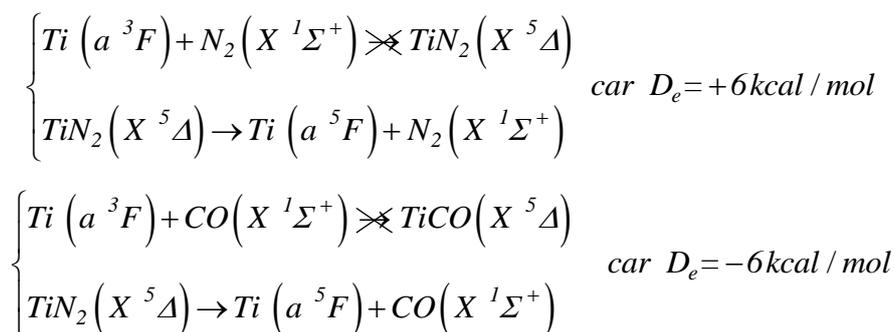
Troisième partie:
Réactions
d'insertion
bimétalliques

Chapitre VI : La réactivité du dimère Ti_2 vis-à-vis de CO. Comparaison avec Ti_2N_2

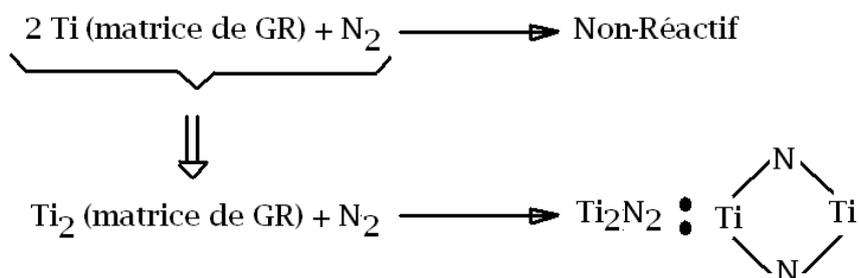
VI-1 Introduction

La réactivité des mono- et dimères de métaux de transition vis-à-vis de diatomique telles que H_2 , CO , N_2 et O_2 est un sujet important pour mieux comprendre les processus catalytiques.

Des travaux théoriques effectués à un niveau hautement corrélé (CC et MRCI [R1,R2]) ont récemment montré que seul l'état excité de Ti (a^5F) peut réagir avec CO et N_2 en donnant de complexes moléculaires non-liés (cas de Ti (a^5F) + N_2) ou très faiblement liés (cas de Ti (a^5F) + CO), alors que l'état fondamental de Ti (a^3F) est non réactif.



En revanche, deux articles expérimentaux récents [R3,R4] ont mis en évidence que le dimère de Ti_2 réagit avec N_2 en une seule étape conduisant à la dissociation de la triple liaison $N\equiv N$ (voir le schéma suivant).



L'étude vibrationnelle, combinée à une modélisation théorique effectuée au niveau MRCI a montré que le produit Ti_2N_2 est de structure plane (symétrie D_{2h}) dont l'état fondamental est un état singulet à couche ouverte. Afin de confirmer cette analyse, les auteurs

présentent également une analyse vibrationnelle au niveau B3LYP (*Unrestricted B3LYP – Broken Symmetry*) qui reste en bon accord avec les données expérimentales.

Nous avons considéré pertinent d'étudier la réactivité de Ti_2 vis-à-vis de la molécule CO iso-électronique de N_2 à la lumière des travaux réalisés dans d'autres laboratoires démontrant une réactivité en deux étapes de la réaction de Sc_2 et Gd_2 vis-à-vis, [R5,R6], ainsi que des calculs récents sur la réaction de $Ti_2 + CO$ prédisant uniquement un complexe moléculaire pseudo-linéaire Ti_2-CO [R7,R8].

Pour cette étude, nous nous sommes proposés de réaliser un travail à la fois expérimental (effectué par Mr Manceron) et théorique en utilisant la fonctionnelle TPSS dans le cadre du formalisme UDFT-BS.

VI-2 *Résultats expérimentaux*

La codéposition de vapeur de Ti et de néon faiblement dopé par CO sur une surface froide (4K) permet, à partir de spectre infrarouge de ces mélanges d'atteindre les résultats suivants :

- En l'absence d'excitation électronique, seule la formation d'un complexe moléculaire $Ti_2(CO)$ se produit spontanément à 9K de Ti_2 . Cette observation est en accord avec l'étude précédente réalisée dans l'argon solide par Xu et al. [R3]
- Toutefois, lors du dépôt ou à la suite d'excitation électronique, cette espèce se réarrange en une nouvelle espèce, plus stable, le di-oxycarbure de titane OTi_2C . Le mécanisme d'insertion de Ti_2 s'effectue en plusieurs étapes, l'une impliquant un intermédiaire métastable.
- Par substitution isotopique ($Ti_2^{13}C^{16}O$ et $Ti_2^{12}C^{18}O$) ainsi que par observation des effets des isotopes naturels du titane il est possible d'identifier quatre vibrations fondamentales dans l'état électronique fondamental et deux autres dans les deux premiers états excités de l'espèce complexe moléculaire $Ti_2(CO)$.

VI-3 *Résultats théoriques*

VI-3-a) *Les minima: structures et énergies*

Afin de modéliser et d'interpréter les données expérimentales, nous avons étudié plusieurs structures géométriques pour les espèces Ti_2-CO . Comme le montre la *Figure 16*,

quatre complexes plans (linéaire, coudé- η^1 , coudé- η^2 et ponté), un complexe non-plan (C_s , asymétrique), et enfin une espèce plane d'insertion (OTi_2C) ont été optimisés sur deux surfaces singulet et triplet.

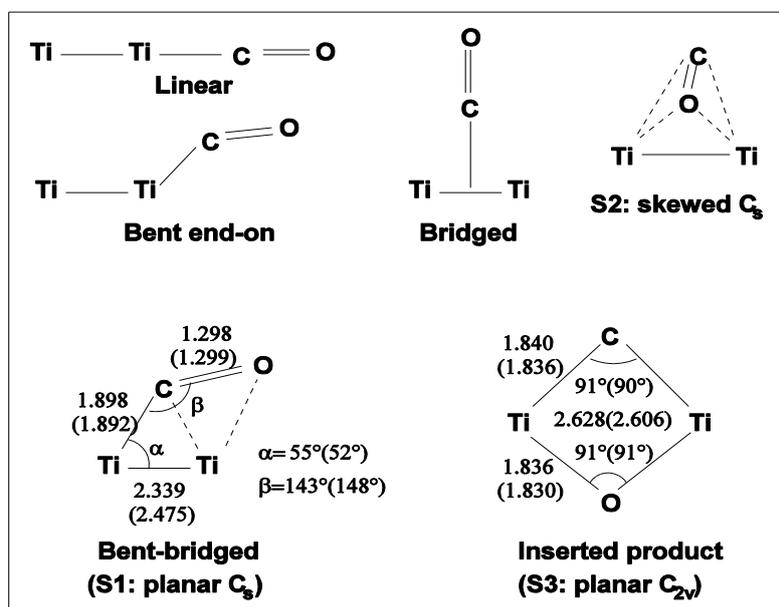


Figure 16 : Structures géométriques optimisées pour les produits de la réaction de $Ti_2 + CO$ (TPSS/TZVP).

Nos résultats peuvent être résumés de la manière suivante:

- En accord avec les travaux précédents, [R8] nous avons constaté que l'état triplet est légèrement plus stable que le singulet pour tous les complexes Ti_2-CO . Néanmoins, nos calculs montrent que l'espèce d'insertion OTi_2C dans ses deux états de spin est beaucoup plus stable que les complexes moléculaires et correspond réellement au produit final. En outre, pour la structure oxycarbure, l'état singulet est légèrement plus stable que l'un triplet: $-102,5$ vs. -99 kcal / mol, par rapport à l'état fondamental des fragments de Ti_2 (triplet) et CO (singulet).
- Parmi les quatre structures planes de Ti_2CO (Figure 16), la structure pontée est la plus stable ($D_e = -54$ kcal/mol). La structure linéaire correspond à un état de transition conduisant à la géométrie coudée- η^1 . Le processus d'isomérisation coudée- $\eta^1 \leftrightarrow$ coudée- η^2 n'implique qu'une faible barrière énergétique (moins de 1,5 kcal / mol). La structure pontée n'existe que lorsque l'on impose la symétrie C_{2v} lors de l'optimisation. Lorsque la géométrie de départ est choisie avec un petit écart de l'axe C_2 , l'optimisation conduit à la structure coudée- η^2 .

- La structure de coordination asymétrique non-plane (de symétrie C_s) est d'environ 15 kcal/mol plus haute en énergie que la forme coudée- η^2 , mais correspond à la structure à partir de laquelle la réaction peut procéder le plus facilement vers l'état de plus basse énergie (structure d'insertion) en franchissant une très petite barrière (1,3 kcal/mol).
- Le produit d'insertion est nettement plus stable que les structures de coordination, quel que soit l'état de spin.

VI-3-b) Structure électronique de l'état fondamental

L'analyse de la configuration électronique de l'état triplet ($\dots a_1^1 b_2^1$) indique un très faible écart énergétique (<1 eV) entre les deux orbitales simplement occupées. Par conséquent, la HOMO (symétrie a_1) et la LUMO (b_2) sont importantes pour une description correcte de l'état singulet 1A_1 . Les deux configurations singulet à couche fermée, $a_1^2 b_2^0$ et $a_1^0 b_2^2$ peuvent ainsi se mélanger, conduisant à un état singulet de fort caractère multi-référence (T1Diag = 0,07). Nos calculs pour l'état singulet (1A_1) donnent effectivement une forte contamination de spin $\langle S^2 \rangle = 0,85$ montrant que l'état singulet *unrestricted* est fortement contaminée par l'état triplet. Néanmoins, il ne faut pas confondre cet état singulet contaminé, qui n'est que partiellement bi-radicalaire, avec les états singulet excités ($\dots a_1^1 b_2^1$) et triplet ($\dots a_1^1 b_2^1$) de nature 100% bi-radicalaire.

Dans l'état singulet (1A_1), même si les deux électrons sont bien séparés sur deux orbitales moléculaires localisées (voir la *Figure 17*), ils peuvent interagir via la polarisation de spin.

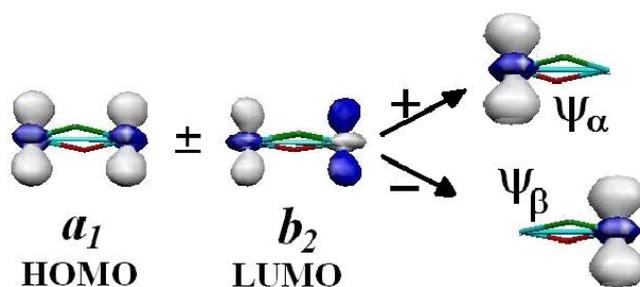


Figure 17 : Combinaison linéaire HOMO-LUMO dans OTi_2C .

L'occupation partielle des Orbitales Naturelles pourrait être utilisée pour estimer l'importance du caractère bi-radicalaire de cet état électronique. Pour l'état singulet du composé d'insertion, nous avons trouvé 28 orbitales naturelles doublement occupées, alors que les 29^{ième} et 30^{ième} orbitales ne portent que 1,422 et 0,578 électrons, respectivement. Par

conséquent, l'état singulet à couche ouverte pourrait être considéré comme un état à 58% de caractère bi-radicalaire.

Comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction de ce mémoire, nous pouvons développer la fonction d'onde *unrestricted* sous la forme suivante :

$$\Psi_{UDFT-BS}^{S=0} = a \cdot \Psi^{Sing} (S=0) + b \cdot \Psi^{Trip} (S=1)$$

$$\text{avec } a^2 + b^2 = 1$$

où les $\Psi^{\text{singulet}}(S=0)$ et $\Psi^{\text{triplet}}(S=1)$ sont fonctions propres de \hat{S}^2 . Il vient alors :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{UDFT-BS}^{S=0} | S^2 | \Psi_{UDFT-BS}^{S=0} \rangle &= \langle S^2 \rangle = \delta \\ &= a^2 \langle \Psi^{S=0} | S^2 | \Psi^{S=0} \rangle + b^2 \langle \Psi^{S=1} | S^2 | \Psi^{S=1} \rangle \\ &= a^2 \times 0 + b^2 \times 2 \Rightarrow \begin{cases} b^2 = \delta/2 \\ a^2 = 1 - b^2 \end{cases} \end{aligned}$$

Dans le cas de OTi₂C (¹A₁), la valeur de la contamination de spin $\langle S^2 \rangle = 0,85$ nous donne :

$$\begin{aligned} a^2 = 0.575 \text{ et } b^2 = 0.425 &\Rightarrow a = 0.758 \text{ et } b = 0.652 \\ \Rightarrow \Psi_{UDFT-BS}^{S=0} &= 0.758 \cdot \Psi^{Sing} (S=0) + 0.652 \cdot \Psi^{Trip} (S=1) \end{aligned}$$

Nous pouvons alors estimer l'énergie de l'état singulet à couche ouverte de manière suivante :

$$\begin{aligned} E_{UDFT-BS}^{S=0} &= \langle \Psi_{UDFT-BS}^{S=0} | \hat{H} | \Psi_{UDFT-BS}^{S=0} \rangle = a^2 \underbrace{\langle \Psi^{S=0} | \hat{H} | \Psi^{S=0} \rangle}_{E(Sing)} + b^2 \underbrace{\langle \Psi^{S=1} | \hat{H} | \Psi^{S=1} \rangle}_{E(Trip)} \\ \Rightarrow E(Sing) &= \frac{E_{UDFT-BS}^{S=0} - b^2 \times E(Trip)}{a^2} \end{aligned}$$

Cette approche est également applicable à l'estimation des fréquences vibrationnelles calculées avec la fonction d'onde contaminée dans le cadre de l'approximation harmonique :

$$\omega_i (S=0) = \frac{\omega_i (UDFT-BS, S=0) - b^2 \cdot \omega_i (S=1)}{a^2}$$

Nous soulignons que cette relation n'est valable que pour les fréquences harmoniques qui n'impliquent que la contribution diagonale aux constantes de force quadratique.

L'application de ces relations au cas de OTi₂C peut être résumée de la manière suivante :

- Le écart singulet-triplet passe de 3,5 kcal/mol à 9,3 kcal/mol quand on prend la valeur corrigée de l'énergie du singulet par la relation précédente.

- En ce qui concerne les fréquences de vibration des formes coordonnées (complexes moléculaires), la fréquence de la seule bande observée expérimentalement est plutôt en accord avec la valeur calculée pour la forme coudée- η^2 : 1308 vs. 1298 cm^{-1} . Pour cette espèce, les déplacements isotopiques calculés sont très proches des données expérimentales: 30 vs. 30,1 cm^{-1} pour $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ et 28 vs. 27,2 cm^{-1} pour $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$.
- Les fréquences de vibration calculées en utilisant l'équation de correction (voir plus haut) sont rapportées dans le *Tableau 11*. Il faut noter que les fréquences expérimentales ainsi que les déplacements isotopiques sont relativement bien reproduits par l'approche UTPSS et les corrections suggérées plus haut. Par exemple, la fréquence du mode ν_6 (déformation hors-plan) passe de 121 cm^{-1} à 115 cm^{-1} quand on tient compte de la correction.

<i>Mode</i>	<i>Exp.</i>	<i>TZVP</i>	<i>Aug-cc-pVTZ</i>
<i>A₁ symétrie:</i>			
ν_1 : <i>sym Ti-C Ring Str.</i>	776,0 (23,9; 1,2)	802 (25,2)	799(26,2)
ν_2 : <i>sym Ti-O Ring Str.</i>	716,9 (1,3; 30,7)	714 (2,31)	718 (1,31)
ν_3 : <i>sym Ti-Ti Ring Str.</i>	<i>Non observé</i>	426 (1,1)	423 (1,2)
<i>B₂ symmetry:</i>			
ν_4 : <i>asym Ti-C Ring Str.</i>	764,5 (21,2; 3,2)	807 (23,3)	809 (23,4)
ν_5 : <i>asym Ti-O Ring Str.</i>	<i>Non observé</i>	546 (2,21)	549 (2,21)
<i>B₁ symétrie:</i>			
ν_6 : <i>Out-of-plane bend</i>	114,8 (2,7; 1,0)	136 (3,2)	121 (3,2)

Tableau 11 : Fréquences et effets isotopiques^(a) observés et calculés pour CTi_2O . (Effets isotopiques $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ et $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ reportés entre parenthèses)(TPSS)

Par conséquent, nous concluons que les deux produits de la réaction $\text{Ti}_2 + \text{CO}$ observés dans nos expériences correspondent bien aux complexes coudé- η^2 dans l'état triplet et OTi_2C dans l'état singulet. Dans la première structure, coudé- η^2 , les longueurs des liaisons Ti-Ti et C-O augmentent de 22% et 14% à la complexation, tandis que dans la structure d'insertion, l'allongement de Ti-Ti est de +35%, la liaison C-O étant complètement rompue, comme dans la molécule Ti_2N_2 iso-électronique de CTi_2O .

VI-3-c) Comparaison entre $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{CO} = \text{OTi}_2\text{C}(^1A_1)$ et $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{N}_2 = \text{NTi}_2\text{N}(^1A_g)$

Dans ce paragraphe, nous comparons les mécanismes réactionnels aboutissant à la formation de OTi_2C et NTi_2N . Parmi plusieurs approches géométriques possibles conduisant à la formation du produit final, nous avons particulièrement examiné la voie avec deux

changements géométriques simultanés: un allongement de la liaison C=O (ou N≡N) et la fermeture de l'angle dièdre. Les changements structuraux les plus importants sont reportés sur les *Figures 18* (pour Ti_2+CO) et *19* (pour Ti_2+N_2).

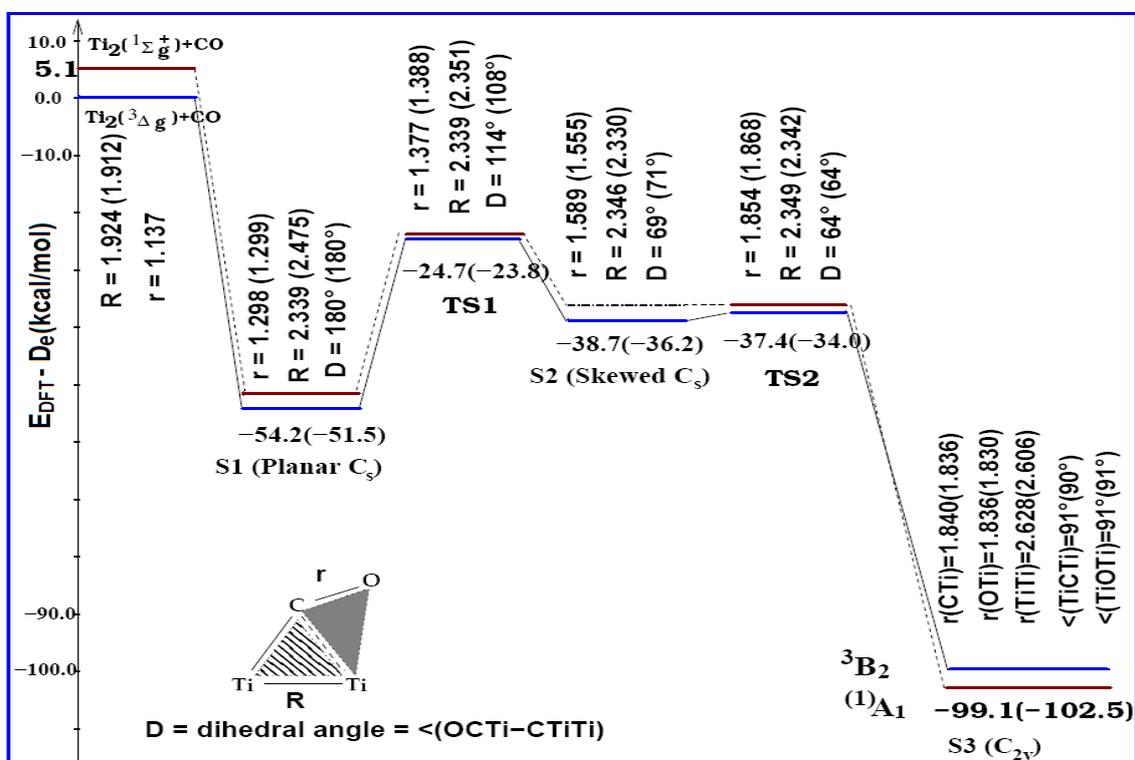


Figure 18: Chemin réactionnel de la formation de OTi_2C (TPSS/TZVP).

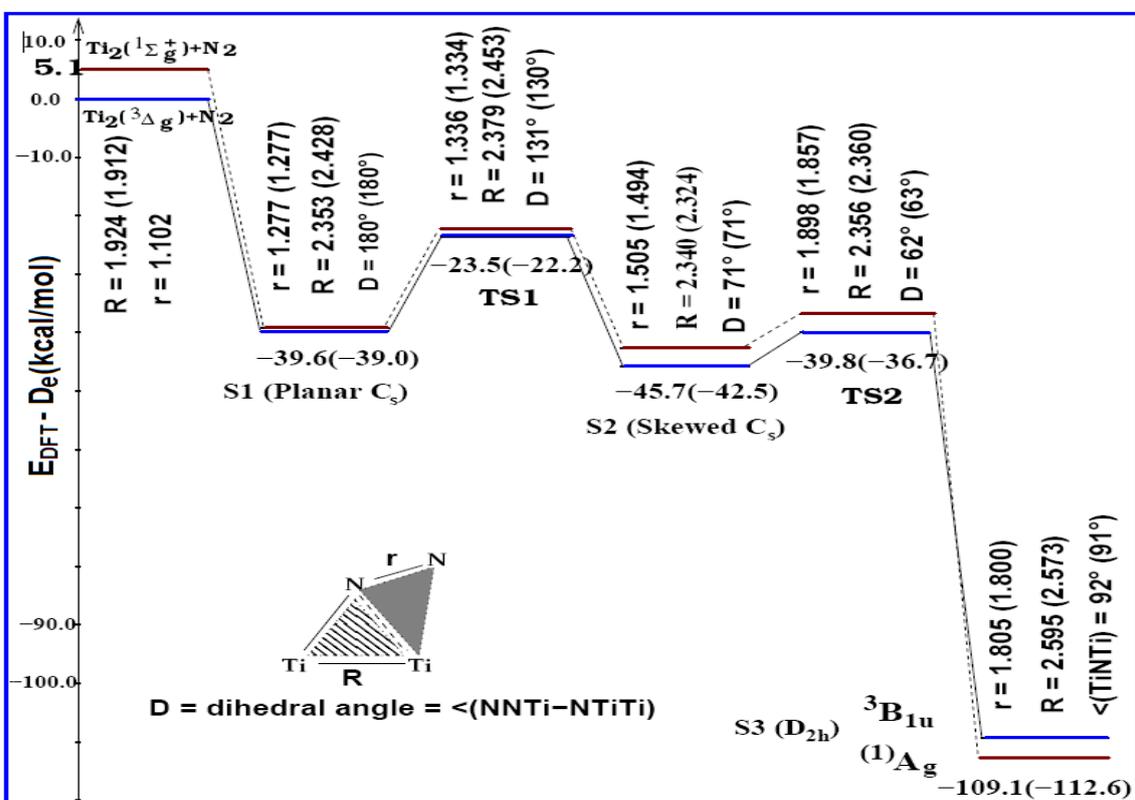


Figure 19: Chemin réactionnel de la formation de NTi_2N (TPSS/TZVP).

Pour chaque structure présentée sur les deux figures, l'énergie de formation par rapport aux fragments libres (Ti_2 ($^3\Delta_g$) + CO ou N_2) ainsi que les trois principaux paramètres géométriques sont reportés. En comparant les deux chemins réactionnels, les points suivants peuvent être relevés:

1. La réaction commence d'abord sur la surface triplet et se poursuit jusqu'à la dernière étape, où un changement de multiplicité de spin se produit, conduisant à un état fondamental singulet. Le changement triplet-singulet favorise la formation d'une molécule de caractère antiferromagnétique dans lequel les deux centres métalliques portent des spins opposés et sont couplés par des ligands diamagnétiques. En d'autres termes, la molécule OTi_2C est en fait une structure singulet à couche ouverte présentant une forte corrélation gauche-droite.
2. Pour atteindre le produit d'insertion (structure S3), deux cols énergétiques doivent être franchis : $\text{S1} \rightarrow \text{S2}$ suivie par $\text{S2} \rightarrow \text{S3}$. La dernière ne nécessite qu'une très faible énergie (respectivement 1,3 et 5,9 kcal/mol pour CTi_2O et NTi_2N) et est fortement exothermique (près de 63 kcal/mol dans les deux cas). Cela explique pourquoi l'intermédiaire S2 n'a pas été observé expérimentalement. Toutefois, pour la première étape $\text{S1} \rightarrow \text{S2}$, il ya une nette différence entre les deux chemins: cette étape est exothermique (d'environ 6 kcal/mol) et implique une barrière d'environ 16 kcal/mol pour Ti_2+N_2 , alors qu'elle est endothermique d'environ 16 kcal/mol et exige aussi une plus grande énergie pour franchir le col énergétique (≈ 30 kcal/mol) dans le cas de $\text{Ti}_2\text{-CO}$. L'énergie d'isomérisation et la hauteur de la barrière lors de passage de la forme plane (S1) vers la forme non-plane (S2) dans les complexes moléculaires $\text{Ti}_2\text{-XY}$ ($\text{XY} = \text{CO}$ ou NN) sont donc deux facteurs importants qui permettent à la structure coudée- η^2 (S1) d'être observée expérimentalement dans le cas de $\text{Ti}_2\text{-CO}$, mais pas pour $\text{Ti}_2\text{-N}_2$. Par conséquent, la réaction Ti_2 ($^3\Delta_g$) + N_2 conduit spontanément, en raison de l'énergie interne du S1, à la formation du produit final NTi_2N ($^1\text{A}_g$), tandis que, pour Ti_2 ($^3\Delta_g$) + CO, nous pouvons observer deux produits : une molécule de CO-activé (forme coudée- η^2) sur la surface du triplet ($^3\text{A}''$) et une molécule de CO-dissocié, OTi_2C ($^1\text{A}_1$). Notez que l'énergie de formation de S1, lors de la réaction Ti_2 ($^3\Delta_g$) + CO par diffusion à 9K, peut être absorbée par l'environnement matriciel des molécules permettant la stabilisation de S1, alors que pendant la réaction à l'interface gaz-solide lors du dépôt de l'échantillon, l'environnement n'est pas suffisamment rigide pour dissiper l'excès d'énergie interne, conduisant à la formation de la molécule OTi_2C . Nous pensons donc que le rôle de l'environnement

matriciel est essentiel pour interpréter la différence observée ici entre deux réactions $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{N}_2$ et $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{CO}$.

VI-3-d) Effet du second ligand: $\text{OTi}_2\text{C} + \text{CO}$

L'analyse conjointe des calculs théoriques et des expériences en matrice de gaz rare nous a permis de décrire le produit de l'addition d'un second ligand comme $\text{OTi}_2\text{C} + \text{CO}$ dont la géométrie optimisée est présentée sur la Figure 20 :

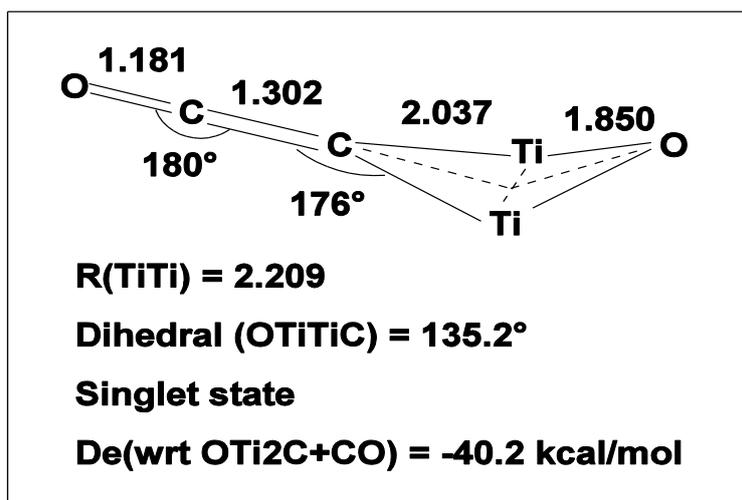


Figure 20 : Paramètres structuraux de OTi_2CCO , (Distance en Å) (TPSS/TZVP).

Xu et ses collaborateurs ont fait état d'un complexe moléculaire, $\text{Ti}_2(\text{CO})_2$, dans un état triplet (3A_2) où les deux carbonyles sont symétriquement complexés par Ti_2 . [R9] Notre étude montre que la nouvelle espèce est effectivement une molécule, et non un complexe, dont l'état fondamental est un état singulet (1A_1). L'ajout d'un second carbonyle au dioxyde de titane conduit à la formation d'une structure cétenique présentant une liaison C=C double, dont l'énergie est calculée de 40,2 kcal/mol inférieure à celle des parents $\text{OTi}_2\text{C} + \text{CO}$ dans leur état fondamental. La formation de cette espèce provoque un allongement de la liaison C-O complexé de 0,04 Å. Comme le montre la figure III-1-5, la structure OTi_2C perd sa planéité (angle dièdre = 135 °) avec une augmentation substantielle de la distance Ti-C ($\approx 0,2$ Å) et une diminution importante de la longueur de la liaison Ti-Ti ($\approx 0,4$ Å).

Sur les douze modes de vibration de cette espèce, trois sont intéressants en raison de leurs intensités infrarouges prédites non-négligeables : 768 (132), 1345 (37), et 2098 cm^{-1} (1583 km/mole) correspondant respectivement aux modes de déformation O=C=C, et d'élongations C=C et C=O. En raison de sa forte intensité IR, seul le dernier mode a été observé à 2058,5 cm^{-1} . La fréquence calculée est bien proche de la valeur expérimentale et les décalages isotopiques sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement : 65 cm^{-1} contre

63,1 cm^{-1} pour l'effet $^{12}\text{C}^{12}\text{C}/^{13}\text{C}^{13}\text{C}$, 23 cm^{-1} vs 22,8 cm^{-1} pour le $^{16}\text{O}^{16}\text{O}/^{18}\text{O}^{18}\text{O}$. Une autre caractéristique frappante de cette molécule concerne la nature des liaisons chimiques au sein de la OTi_2CCO . Afin d'analyser ce point, nous avons étudié cette molécule selon deux approches topologiques : Electron-Localization-Function (ELF) et Atoms In Molecules (AIM).

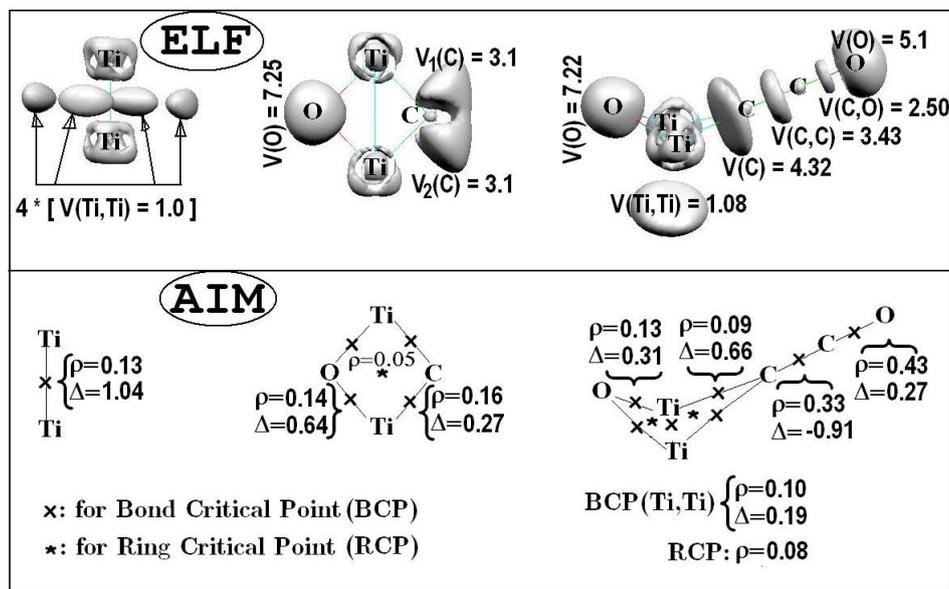


Figure 21 : Analyse topologique de la liaison chimique dans OTi_2CCO par ELF et AIM.

Dans la partie ELF de la *Figure 21* sont présentés les bassins de valence ainsi que la moyenne de la population dans chaque bassin. Le résultat le plus intéressant concerne la liaison Ti-Ti. Il y a une liaison de type δ dans le dimère Ti_2 isolé ($4 \times 1e$), qui disparaît dans OTi_2C , mais réapparaît en partie lors de l'ajout d'un second carbonyle (1,08 e). Les deux atomes Ti sont aussi liés, indirectement, par l'intermédiaire de C et O dans les ponts OTi_2C . L'analyse AIM conduit à la même conclusion (partie AIM de la *Figure 21*) : un point critique dans le dimère Ti_2 isolé est clairement lié à l'existence de la liaison métal-métal. En revanche, aucun point critique de liaison n'a été obtenu entre les atomes Ti dans OTi_2C , mais point un point critique du type anneau au centre de composés présentant une liaison à quatre centres. En d'autres termes, les deux atomes Ti ne sont pas directement liés, mais maintenus ensemble par des ligands pontés. Toutefois, la situation change dans OTi_2CCO : un point critique de liaison apparaît entre les atomes de Ti en plus de points critiques de type anneau (OTiTi et CTiTi) indiquant l'existence d'interactions à trois centres. Les propriétés topologiques montrent également que l'ajout d'un deuxième carbonyle provoque la formation d'une liaison CC qui se traduit par une concentration de charge entre les deux atomes C. La densité

électronique à ce point critique est 0,33 e avec un laplacien de la densité électronique négatif indiquant le caractère covalent de la liaison C=C. Selon l'analyse ELF, la population du bassin $V(C, C)$ est égale à 3,43 e, proche de celle de l'éthylène ($2 \times 1,71$ e) [R10]. En dépit de la similitude entre les populations ELF correspondant à la liaison C=C dans C_2H_4 et OTi_2CCO , on note une différence importante: deux attracteurs du bassin $V(C, C)$ sont situés au-dessus et en dessous du plan de la molécule de C_2H_4 , mais un seul attracteur pour $V(C, C)$ dans OTi_2CCO . Ceci est probablement dû à la présence d'une liaison C=O double adjacente dans ce dernier cas. Les mêmes caractéristiques existent pour la double liaison C=O. Comparé au formaldéhyde, deux attracteurs du bassin $V(C, O)$ dans H_2CO s'effondrent en un seul sur l'axe CO dans OTi_2CCO [R10]. La présence de deux doubles liaisons dans OTi_2CCO explique la linéarité de la sous-unité C=C=O. La formation de la liaison double C=C produit simultanément une diminution de la force de la liaison C-Ti: elle correspond à une réduction de la population du bassin de 6,2 e à 4,32 e, en cohérence avec l'allongement de liaison Ti-C lors du passage de OTi_2C à OTi_2CCO .

Article 2 :

*Neon-matrix spectroscopic
and theoretical studies of the
reactivity of titanium dimer
with diatomic ligands :*

*Comparison of reactions
with nitrogen
and carbon monoxide*

Neon-matrix spectroscopic and theoretical studies of the reactivity of titanium dimer with diatomic ligands: comparison of reactions with nitrogen and carbon monoxide

S. M. Souvi, N. Berkaine, M. E. Alikhani* and L. Manceron*

Received 21st May 2009, Accepted 15th July 2009

First published as an Advance Article on the web 27th August 2009

DOI: 10.1039/b910056c

The reactivity of diatomic titanium with molecular carbon monoxide has been investigated in solid neon at very low temperature. In contrast to the spontaneous reaction observed between Ti_2 and N_2 , our results show that the formation of dititanium oxycarbide (OTi_2C) from the condensation of effusive beams of Ti and CO in neon matrices involves several intermediate steps including one metastable intermediate. In the absence of electronic excitation, *only* formation of a $\text{Ti}_2(\text{CO})$ complex occurs spontaneously during the reaction at 9 K of ground state Ti_2 and CO, as reported in solid argon by Xu, Jiang and Tsumori (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4338). However, during deposition or following electronic excitation, this species rearranges into a new species: the more stable, OTi_2C oxycarbide form. Several low-lying excited states of OTi_2C are also observed between 0.77 and 0.89 eV above the ground state, leading to a complex sequence of interacting vibronic transitions, merging into a broad continuum above 1 eV. Observations of $\text{Ti}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $\text{Ti}_2^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ and $\text{Ti}_2^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and natural titanium isotopic data enable the identification of four fundamental vibrations in the ground electronic state and two others in the first two excited states. Quantum chemical calculations predict an open-shell $^1\text{A}_g$ ground state with Ti–C and Ti–O distances close to 184 pm, and 91° for the TiCTi and TiOTi bond angles, and give fundamental frequencies in good agreement with observation. The reaction paths of the $\text{Ti}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{N}_2$ and $\text{Ti}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{Ti}_2(\text{CO}) \rightarrow \text{OTi}_2\text{C}$ have been investigated and a reaction scheme is proposed accounting for the similarities in nature and properties of the final products, as well as explaining the observation of a coordination complex with Ti_2 only in the case of the carbonyl ligand.

Introduction

Reactions with metal atoms have long been thought to provide a route for activation of small and highly stable molecules and to mimic the microscopic processes at catalytic centres. Rare gas matrix isolation is a well established technique used to stabilize small metal molecules and clusters in quantities large enough to enable detection by electronic or vibrational spectroscopy,¹ thus providing a first approach to investigate the atomic or molecular reactivities, complementary or preliminary to gas-phase investigations.^{2,3} Works using laser-ablated metal atoms in conjunction with rare gas matrix isolation to stabilize highly reactive products have often revealed a wealth of products.⁴ In recent studies, we have shown that we are able to detect in absorption numerous vibronic systems in the mid- to near IR for several transition metal (TM) dimers isolated and use these to monitor their subsequent reactivity in solid neon at very low temperature.^{5,6} In particular, it was shown that, if Ti atoms are unable to activate nitrogen molecules without at least 6 eV excitation

energy, the $\text{Ti}_2 + \text{N}_2$ reaction can be followed by the disappearance of the Ti_2 vibronic bands⁵ and the appearance of IR vibrational fundamentals of a nitride product.^{7,8} Thus, the diatomic reacts spontaneously with N_2 even at 9 K in solid neon, proceeding without any significant activation barrier to effect the complete cleavage of the strong $\text{N}\equiv\text{N}$ triple bond and the formation of a cyclic $\text{Ti}(\eta\text{-N})_2\text{Ti}$ molecule. It is thus relevant to investigate the reactivity of the Ti_2 diatomic with the isoelectronic CO molecule in the light of works performed in other laboratories demonstrating a two-step reactivity for the reaction of scandium or gadolinium dimers,^{9,10} or with recent predictions that the $\text{Ti}_2 + \text{CO}$ interaction results in a $\text{Ti}_2\text{-CO}$ complex with a CO sideways coordinated to a Ti_2 molecule.^{11,12}

Experimental and theoretical methods

The experimental set-up and method have been described elsewhere^{13,14} and only a brief account will be given here for the details relevant to this study. Briefly, as in ref. 7 and 8. Ti_2CO molecules were formed by co-condensing Ti vapour and dilute CO–Ne mixtures (180–1000 ppm CO–Ne) onto one of six flat, highly polished, Rh-plated copper mirrors maintained at 3 K using a pulse-tube, closed-cycle cryogenerator

Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité,
UMR 7075 CNRS/UPMC, Université P. et M. Curie, Case courrier 49,
bâtiment F74, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.
E-mail: ea@spmol.jussieu.fr; laurent.manceron@upmc.fr

(Cryomech PT405, USA). A Ti–Mo filament (Goodfellow 85% Ti–15% Mo) was heated at 1400–1600 °C to generate the Ti metal vapour. The metal deposition rate was carefully monitored with the aid of a quartz microbalance and was varied from 1 to 10 nanomoles per minute. High purity neon (Air Liquide, France; 99.995%), carbon monoxide (Air Liquide, France; 99.998%), ^{13}C O (CEA, Saclay, France; 99% ^{13}C O including 9% $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$), $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (MSD; 98% ^{18}O) were used to prepare the gas mixtures. Survey absorption spectra were recorded between 10 000 and 50 cm^{-1} on the same samples using a Bruker 120 FT spectrometer with 0.1 cm^{-1} resolution and different beam splitter–sources–detector–window combinations covering the far infrared to visible range, as detailed in ref. 13. For selected spectral ranges, high resolution scans were acquired with 0.02 cm^{-1} resolution. Diffusion experiments were performed by annealing the samples to 9 or 10 K in the dark, the sample facing an 80 K radiation shield. Photoexcitations were performed through a separate CaF_2 window using, in a first approach, broadband incoherent sources and filters to scan the effect of photoexcitations over the 5 to 0.1 eV range with several hundred cm^{-1} bandwidths, and next, a tuneable OPO source was used for precise photoexcitations in the 2.9 to 0.4 eV range with 5 cm^{-1} bandwidth.

The DFT calculations were performed using the Gaussian 03 code¹⁵ with the meta-GGA TPSS functional and triple zeta basis set of Ahlrichs and co-workers,¹⁶ labelled as TZVP. This basis set, which contains 242 primitive Gaussians for Ti_2CO , has been used to study all the compounds in both triplet and singlet states. To get the results with more precision for the experimentally detected products, we have also used a larger basis set obtained from the Basis Set Exchange (BSE) software and the EMSL Basis Set Library: the correlation consistent polarized valence triple zeta (Aug-cc-pVTZ) basis,^{17,18} containing 1240 primitive Gaussians for Ti_2CO .

The use of pure functionals, especially the meta-GGA ones, as the most suitable DFT approach to study molecular compounds presenting a serious multireference character is already well established.^{8,19–21} The ability of DFT functionals to describe acceptably the electronic structure of compounds with a strong static correlation is due to the self-interaction error (SIE) of the exchange functional. The SIE of approximate exchange functionals, though an error in nature, has a major positive impact on the performance of standard DFT methods to treat the non-dynamic correlation in an imprecise manner.²² The TPSS exchange yielding localized exchange holes automatically simulates left–right correlation to some extent. Hartree–Fock exchange, in contrast, yields delocalized exchange holes containing no description of non-dynamic correlation. Consequently, for chemical systems having an inherent external instability near equilibrium due to the multireference character of the electronic state, a spin symmetry-breaking within the unrestricted DFT (SB-UDFT) single-determinant treatment could lower the total energy for a stable solution. We should note that the Slater determinant constructed from the Kohn–Sham orbitals originating from a spin unrestricted DFT method is not the eigenfunction of the S^2 operator. Following the spin projection technique developed by Ovchinnikov and Labanowski²³ and Ciofani and Daul,²⁴ the unrestricted wavefunction of the open-shell

singlet state ($M_S = 0$) will be expressed as a linear combination of pure multiplets. In order to estimate the multireference character of a given structure, we perform a single-point calculation at the CCSD level (coupled-cluster including both single and double substitutions) using the UDFT optimized geometry. Calculations at the CCSD level with the “T1Diag” option in the route card allow us to estimate the importance of the non-dynamic correlation to study the singlet state. According to Lee and Taylor,²⁵ “T1 diagnostic” displays the importance of the t_1 vector of the CCSD wavefunction, normalized by the number of electrons included in the correlation procedure: $\text{T1Diag} = |t_1|/(N_{\text{elec}})^{1/2}$. In fact, the Euclidean norm of t_1 for the “optimized orbitals” should be very close to zero, for a perfect, single-reference electronic structure. A more quantitative description could be obtained following Lee’s suggestion: a structure should be considered multireference when “ $\text{T1Diag} \geq 0.02$ ”. For instance, for Co_2O_2 ,²⁰ Ti_2N_2 and Ti_2CO , we found a large T1Diag value (0.08, 0.09 and 0.07, respectively) indicative of the strong multireference character of these compounds.

We used the TopMoD package²⁶ and the program EXTREME²⁷ (part of the AIMPACK suite of programs) to analyze the chemical bonding from a topological point of view. Topological analyses of the one-electron density function (known as the atoms in molecules theory: AIM)²⁸ and of the electron localization function (ELF)²⁹ have been performed. They rely upon the gradient field analysis of the corresponding local functions to give a more comprehensive description for the chemical bonding.

Identification of $\text{Ti}_2 + \text{CO}$ reaction products

1 Experimental results

Neon matrices doped with Ti atoms and CO molecules were first prepared in similar conditions but with varying concentrations. In addition to weak absorptions due to residual vacuum impurities (CH_4 , H_2O , CO_2) absorptions were detected whose intensities depended on the titanium and carbon monoxide contents. With low titanium and relatively high CO contents, the absorptions of products assigned by Zhou and Andrews to mono-Ti species were dominant (mainly peaks at 1799/1893.5 cm^{-1} assigned to $\text{Ti}(\text{CO})_2$, 1840.5/1974.2 cm^{-1} assigned to $\text{Ti}(\text{CO})_3$, 1912.5 and 1945.3 cm^{-1} assigned to $\text{Ti}(\text{CO})_5$ and $\text{Ti}(\text{CO})_6$, respectively).^{4,30} Notably, however, the 1920 cm^{-1} band, assigned to TiCO by these authors, never appeared in our experiments.

When the Ti content was progressively increased, other sets of absorptions appeared and gained in intensity with respect to the mono-titanium species with a rate proportional to the Ti concentration, thus signalling species containing two Ti atoms (Fig. 1). Among these, a species responsible for bands at 776.0, 764.5, 716.9 and 114.8 cm^{-1} had not been observed previously, and careful concentration studies clearly show a second order dependence with respect to the Ti concentration, indicative of the presence of two Ti atoms in the molecule, and first order dependence with CO. Another species responsible for one band at 2058.5 cm^{-1} also shows a non-linear dependence with

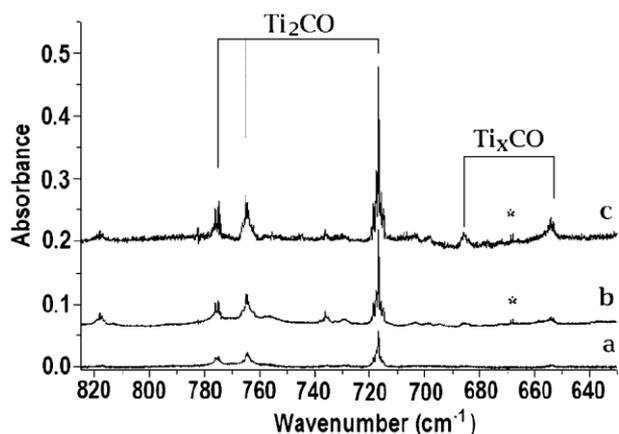


Fig. 1 Infrared spectra in the 825–625 cm^{-1} region of the $\text{Ti}_2 + \text{CO}$ reaction product isolated in solid Ne at 3 K. $\text{CO}/\text{Ne} = 0.8/1000$ with varying Ti/Ne molar ratios. (a) $\text{Ti}/\text{Ne} = 0.2/1000$, (b) $\text{Ti}/\text{Ne} = 0.32/1000$, (c) $\text{Ti}/\text{Ne} = 0.5/1000$. * designates a CO_2 impurity band.

respect to Ti. Here concentration studies show that the band responsible for this species has a quadratic dependence with respect to the CO concentration and with respect to Ti, thus suggesting a $\text{Ti}_2(\text{CO})_2$ stoichiometry that will be briefly discussed below. A band at this position was already mentioned in ref. 4 and 30, but belonged to a different species, a cationic $\text{Ti}(\text{CO})_2^+$ species.

Two sets of absorptions are clearly favoured by a lower CO concentration and therefore correspond to a Ti_2CO stoichiometry. For convenience, these are labelled Ti_2CO and OTi_2C in the figures and tables; the arguments for identification are given below. Note that the Ti_2CO absorption comes very close to the small CH_4 impurity band near 1306 cm^{-1} , but blank experiments clearly prove it different (Fig. 2a and 2b).

After deposition, only absorptions belonging to the OTi_2C set were observed, while the Ti_2CO absorption was clearly observable after a slight temperature increase to induce atomic or molecular diffusion (Fig. 2c). Note that this leads to a small decrease of the OTi_2C absorptions, to the benefit of the 2058.5 cm^{-1} species. After irradiation with visible light in the

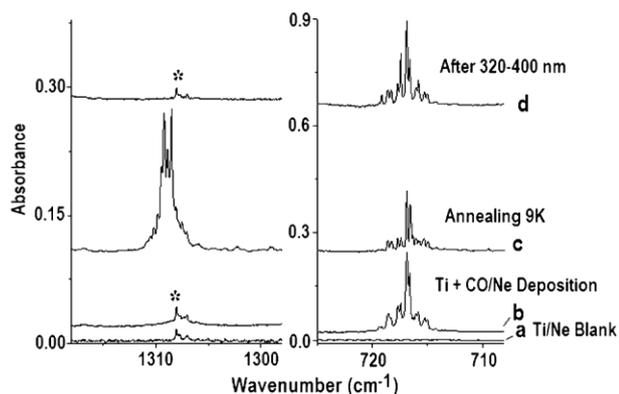


Fig. 2 Infrared spectra in the 1320–1290 and 725–700 cm^{-1} region of the $\text{Ti}_2 + \text{CO}$ reaction products isolated in solid Ne at 3 K. (a) $\text{Ti}/\text{Ne} = 0.5/1000$ blank spectrum, $\text{Ti}/\text{CO}/\text{Ne} = 0.5/8/1000$ (b) after deposition, (c) after annealing to 9 K, (d) after 350–400 nm light excitation. Asterisks designate CH_4 impurity absorption.

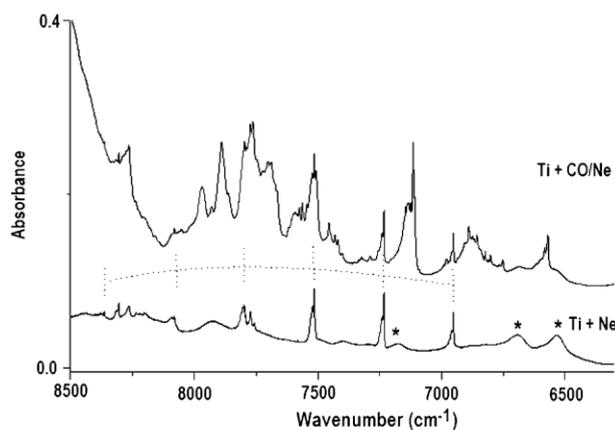


Fig. 3 Near infrared absorptions (cm^{-1}) observed for Ti_2 (bottom) and OTi_2C in solid neon. Dotted lines designate Ti_2 absorptions, asterisks larger aggregates.

350–400 nm range, the Ti_2CO absorption near 1300 cm^{-1} disappeared completely as the OTi_2C bands grew markedly (Fig. 2d). This effect was observed using broadband 350–400 nm irradiation, and similarly with narrower excitations but, then, with lesser efficiency at the lower end and very weakly down to 420 nm.

The correlation between the presence or growth of one of the Ti_2 containing species (OTi_2C) and that of the Ti_2 dimer itself could be followed conveniently in the near infrared region where vibronic absorptions of Ti_2 have been observed.^{5,8} As for Ti_2N_2 , OTi_2C presented a rich sequence of interleaved vibronic progressions starting near 6570.0 cm^{-1} with well defined vibronic bands till about 7500 cm^{-1} but first broadening and, next, merging progressively into a broad continuum above 8000 cm^{-1} (Fig. 3). Experiments run with different isotopic precursors (Fig. 4) reveal at least two band origins at 6570.0 and 6824.6 cm^{-1} , characterized by their very small isotopic shifts. These vibronic systems and the four fundamental bands at 776.0, 764.5, 716.9 and 114.8 cm^{-1} were correlated over the whole range of concentrations used here and throughout the photo-excitation effects.

Some of the mid-IR absorption bands presented fine structures (see Fig. 2 or 4) producing overlapping multiplet patterns. Some of them are due to multiple trapping site effects, as relative intensities can be changed by small temperature effects, but the main structure for each site reflects the 1 : 1 : 5 : 0.7 : 0.7 intensity ratio expectable for the five main isotopic species for a species containing two equivalent Ti atoms (Table 1).

Similar experiments were run substituting ^{13}CO and C^{18}O for natural CO (Fig. 4 and 5) and corresponding isotopic effects are reported in Table 1 and 2. Two experiments were also run with carbon monoxide isotopic mixtures (CO with either ^{13}CO or C^{18}O) to evidence products with higher stoichiometries. If the OTi_2C band sets were strictly identical to those observed with either isotopic precursor taken alone, the 2058 cm^{-1} absorption presented a different pattern (Fig. 4, bottom). With a CO + ^{13}CO mixture, a quartet was observed with an overall $\text{CO}/^{13}\text{CO}$ isotopic effect larger than that expectable for an isolated CO vibration (-54 cm^{-1} vs. -46 cm^{-1}), while the $\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ effect is much smaller (-23 cm^{-1}) and the

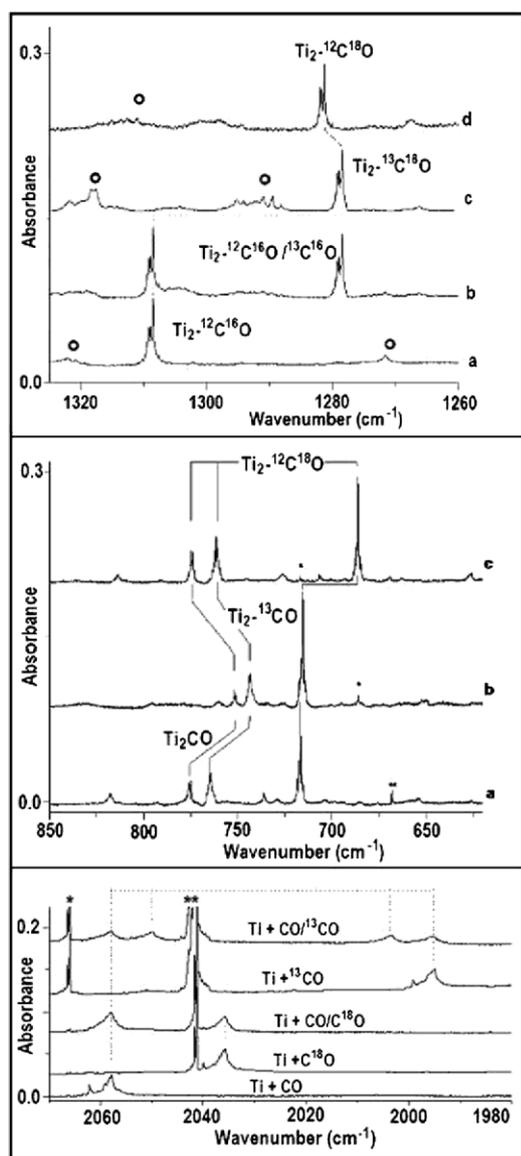


Fig. 4 Isotopic study (top) in the 1320–1260 cm^{-1} region of the $\text{Ti}_2 + \text{CO}$ diffusion reaction product in solid neon. (a) $\text{Ti}/\text{CO}/\text{Ne} = 0.5/2.5/1000$ (b) $\text{Ti}/\text{CO}/^{13}\text{CO}/\text{Ne}$, (c) $\text{Ti}/^{13}\text{CO}/\text{Ne}$, (d) $\text{Ti}/\text{C}^{18}\text{O}/\text{Ne}$. Middle: in the 850–600 cm^{-1} region after deposition (a) $\text{Ti}/\text{CO}/\text{Ne} = 0.5/2.5/1000$ (b) $\text{Ti}/^{13}\text{CO}/\text{Ne}$, (c) $\text{Ti}/\text{C}^{18}\text{O}/\text{Ne}$. Bottom: in the 2070–1980 cm^{-1} region of the $\text{Ti}_2 + \text{CO}$ reaction product in solid neon. * and ** designate unreacted isotopic satellite bands and ** CO_2 impurity absorptions. \circ designates larger aggregates.

corresponding $\text{CO} + \text{C}^{18}\text{O}$ mixture yielded only a doublet. Such a pattern is not consistent with that for a $\text{Ti}(\text{CO})_2^+$ species as given in ref. 4,³⁰ but rather indicates another species, with a vibrational mode involving a single O and two non equivalent C atoms, consistent with an OTi_2CCO structure.

2 Vibrational analysis

The product characterized as a first step in the $\text{Ti}_2 + \text{CO}$ reaction is that isolated by molecular diffusion above 5 K in the dark. It is characterized by a single absorption near 1308 cm^{-1} , but with -30 and -27 cm^{-1} $\text{CO}/^{13}\text{CO}$ and $\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ isotopic shifts, characteristic of the CO stretching frequency of a very

perturbed coordinated carbonyl group. Notably, the $\text{CO}/^{13}\text{CO}$ shift is 10% larger than the $\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ one. This is indicative of the coordination mode on the C-atom and of the relative proximity of a Ti–C vibration.³¹

The other product, into which Ti_2CO is converted, is characterized by three vibrational bands below 800 cm^{-1} with markedly different $\text{C}/^{13}\text{C}$ and $\text{O}/^{18}\text{O}$ isotopic shifts (near 776, 764 and 717 cm^{-1}) and, for the sharper band, by a Ti_2 isotopic structure characteristic of a species with two equivalent Ti atoms. This points out at a OTi_2C ring structure, in which the CO bond is now cleaved, as in the dititanium dinitride observed in the $\text{Ti}_2 + \text{N}_2$ reaction. This is confirmed by the observation of a low-lying deformation mode near 115 cm^{-1} , with $\text{C}/^{13}\text{C}$ and $\text{O}/^{18}\text{O}$ isotopic shifts in proportion with the variation of the reduced mass of an out-of-plane motion for a planar ring structure. The evolution of the relative intensities between the upper bands for different isotopic species is also informative. The two upper ones present a large $\text{C}/^{13}\text{C}$ effect and a small $\text{O}/^{18}\text{O}$ one, and can thus be approximately described as Ti–C–Ti stretching modes. The lower, most intense mode near 717 cm^{-1} with $\text{C}/^{13}\text{C}$ and $\text{O}/^{18}\text{O}$ effects of opposite magnitude can be approximately described as a Ti–O–Ti stretching mode and is stronger in the $^{13}\text{CTi}_2\text{O}$ isotopomer, where the upper band above 750 cm^{-1} is the closest. This signals that the first and third bands can couple and have the same symmetry, different from that of the intermediate one.

The other spectral data obtained for this species reveal the presence of several excited states, two of them only 0.77 and 0.9 eV above the ground state. The isotopic effects measured for the several vibronic bands between 6754 and 7600 cm^{-1} are quite straightforward to analyze in terms of vibronic progressions involving, for the first excited state, a low-lying bending mode near 184 cm^{-1} and two stretching modes with about 410 and 545 cm^{-1} frequencies (Table 2) and, for the second state, 434 and 505 cm^{-1} . These stretching modes have, for both states, $\text{C}/^{13}\text{C}$ and $\text{O}/^{18}\text{O}$ isotopic effects of -2 and -3 cm^{-1} for the lower mode and -1.5 and -20 cm^{-1} for the higher one, respectively. These obviously correspond to vibrational modes different from those observed in the ground state IR vibrational spectra, but match well the vibrational properties expected for the two lowest lying A_1 and B_2 stretching modes for a OTi_2C structure, corresponding to the A_{1g} and B_{3g} symmetrical modes observed for Ti_2N_2 in the first vibronic progressions.⁸

Experimentally, one can thus conclude that the $\text{Ti}_2 + \text{CO}$ reaction proceeds in two steps at least, one involving the formation of a labile Ti_2CO complex, as seen by Xu and co-workers in solid argon,¹¹ but as a second step, this form rearranges easily upon electronic excitation into the OTi_2C oxycarbide form. Upon further addition of CO, this molecule spontaneously reacts to form an OTi_2CCO structure.

3 Theoretical results

Previous theoretical works by Xu and co-workers on the $\text{Ti}_2 + \text{CO}$ interaction, using several hybrid and pure GGA functionals, suggested the $^3\text{A}''$ state as the Ti_2CO ground state with a planar structure, where CO is side-on bonded to the two

Table 1 Observed mid-IR absorptions (cm^{-1}) for $\text{Ti}_2 + \text{CO}$ products in solid Ne

Species	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^a$	Assignment
OTi_2C	114.8 (1) ^b	112.1	113.8		
	718.5 ^c	717.2 ^c	6.880 ^e		
	717.5 ^c	716.3 ^c	686.9 ^c		
	716.9 (7) ^c	715.6 ^c	686.2 ^c		
	715.9 ^c	714.6 ^c	685.3 ^c		
	715. ^c	713.8 ^c	684.5 ^c		
	764.5 (1.7)	743.3	761.3		
	776.0 (1)	752.1	774.8		
$\text{Ti}_2\text{-CO}$	1308.5 ^d	1278.4	1281.3		ν_{CO}
$\text{OTi}_2\text{C}_2\text{O}$	2058.5	1995.4	2035?	2004.4 2050.6	ν_{CO}

^a Supplementary absorptions observed in the isotopic mixture. ^b Relative IR intensities with respect to the weakest observed fundamental. ^c Titanium isotopic structure ($^{46}\text{Ti};^{48}\text{Ti}$ 11.8%, $^{47}\text{Ti};^{48}\text{Ti}$ 10.9%, $^{48}\text{Ti};^{48}\text{Ti}$ 54.5%, $^{49}\text{Ti};^{48}\text{Ti}$ 8.1%, $^{50}\text{Ti};^{48}\text{Ti}$ 8.0%). ^d Main trapping site value.

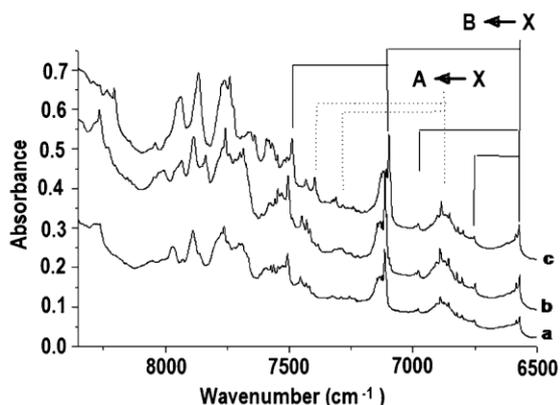


Fig. 5 Vibronic absorption observed for OTi_2C for various isotopic precursors in solid neon. (a) $^{12}\text{CTi}_2^{16}\text{O}$, (b) $^{13}\text{CTi}_2^{16}\text{O}$ and (c) $^{12}\text{CTi}_2^{18}\text{O}$. The Ti_2 vibronic absorptions have been subtracted for clarity.

titanium atoms.^{11,12} They showed that, for such a C_s planar structure, the singlet and quintet states ($^1A'$ and $^5A''$) are, respectively, by 8.5 and 13.5 kcal mol^{-1} higher in energy than the $^3A''$ ground state. They also studied two low-lying bridging structures, 5A_2 and 3A_2 , which are above the $^3A''$ state by 16.1 and 21.0 kcal mol^{-1} , respectively.¹² It was thus found that the spin multiplicity of Ti_2 (the ground state is $^3\Delta_g$) remains unchanged upon attachment of CO, different from the case of Sc_2 .^{12,32}

In order to model and discuss the experimental data, we have studied several structures for the $\text{Ti}_2\text{-CO}$ species

(see Fig. 6A): four planar complexes (linear and bent end-on, bridged and bent-bridged), one non-planar complex (skewed C_s), and an insertion planar species (OTi_2C). For each structure, singlet and triplet states have been considered. Our results can be summarized as follows:

(1) In line with previous work,¹² we found that the triplet state is slightly more stable than the singlet one for all coordinated $\text{Ti}_2\text{-CO}$ structures, but we calculate here that the OTi_2C insertion species is far more stable and corresponds to the product ground state. Also, for the insertion, oxycarbide, structure, the singlet state is slightly more stable than the triplet one: -102.5 vs. -99 kcal mol^{-1} , respectively, with respect to the Ti_2 and CO ground state fragments.

(2) Of the four planar coordinated structures, the bent-bridged is the most stable (-54 kcal mol^{-1} as binding energy). The linear structure corresponds to a transition state leading to the bent end-on structure. The isomerization from the bent end-on structure into the bent-bridged proceeds with only a minute energy barrier (less than 1.5 kcal mol^{-1}). The bridged structure exists only when the optimization is constrained to C_{2v} symmetry. When the starting point is chosen with a small deviation from C_{2v} , the optimization leads to the bent-bridged structure (S1).

(3) The skewed- C_s coordination structure is about 15 kcal mol^{-1} higher in energy than the bent-bridged one, but corresponds to the structure from which the reaction can proceed the most easily towards the ground state (insertion structure) by overcoming a very small barrier height (1.3 kcal mol^{-1}).

Table 2 Vibronic absorptions (cm^{-1}) observed for OTi_2C in solid neon. In parentheses: spacing with respect to proposed band origins

$^{16}\text{OTi}_2^{12}\text{C}$	$^{16}\text{OTi}_2^{13}\text{C}$	$^{18}\text{OTi}_2^{13}\text{C}$	Assignment
6570.0	6570.2	6572.4	(0,0,0,0,0) A ← X
6754.0 (+184)	6750.5 (+180.3)	6754.3 (181.9)	(0,0,0,0,1) A ← X
6824.6	6824.7	6820.3	(0,0,0,0,0) B ← X
6892.5	6892.5	6887.8	?(0,0,0,0,0) C ← X
6979.6 (+409.6)	6977.7 (+407.6)	6978.9 (+406.5)	(0,0,1,0,0) A ← X
7115.1 (+545.1)	7113.9 (+543.8)	7097.7 (+525.3)	(0,0,0,1,0) A ← X
7258.2 (+433.6)	7249.9 (+425.2)	7242.6 (+422.3)	(0,0,1,0,0) B ← X
7329.5 (+504.9)	7299.0 (+474.3)	7321.1 (+500.8)	(0,0,0,1,0) B ← X
7419.8 (+849.9)	7416.8 (+846.4)	7395 (+7383.0)	(1,0,0,0,0) A ← X
7432.0 (+539.5)	7430.7 (+538.2)	7398.1 (+510.3)	?(0,0,1,0,0) C ← X
7455.5	7450.2	7433.8	—
7507.6 (+937.7)	7504.9 (+934.8)	7488.6 (+916.5)	(0,0,1,10,0) A ← X

Table 3 Predicted (1A_1) and observed frequencies and isotopic effects (cm^{-1}) for different CTi_2O isotopic species^a

Mode	Exp.	TZVP	Aug-cc-pVTZ
A₁ symmetry			
ν_1 : sym Ti–C ring str.	776.0 (23.9, 1.2)	802 (25, 2)	799 (26, 2)
ν_2 : sym Ti–O ring str.	716.9 (1.3, 30.7)	714 (2, 31)	718 (1, 31)
ν_3 : sym Ti–Ti ring str.	Not observed ^b	426 (1, 1)	423 (1, 2)
B₂ symmetry			
ν_4 : asym Ti–C ring str.	764.5 (21.2, 3.2)	546 (2, 21)	549 (2, 21)
ν_5 : asym Ti–O ring str.	Not observed ^c	136 (3, 2)	121 (3, 2)
B₁ symmetry			
ν_6 : out-of-plane bend	114.8 (2.7, 1.0)		

^a In parentheses are reported the frequency shifts due to the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ and $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ substitutions, respectively. ^b Not observed for the ground state, 409.6 cm^{-1} for the first excited state, with 2.0 cm^{-1} and 3.1 cm^{-1} $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ and $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ isotopic effects. ^c Not observed for the ground state, 545.1 cm^{-1} for the first excited state, with 1.3 cm^{-1} and 19.8 cm^{-1} $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ and $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ isotopic effects.

4 Energetic pathway for the $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{CO} \rightarrow \text{OTi}_2\text{C}(^1A_1)$ and $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{N}_2 \rightarrow \text{NTi}_2\text{N}(^1A_g)$ reactions

In this section, we compare the energetic mechanisms for the $\text{Ti}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{OTi}_2\text{C}$ and $\text{Ti}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NTi}_2\text{N}$ reactions. Of several possible geometrical approaches leading to formation of the final product, the one presenting only two simultaneous geometrical changes was more particularly considered: lengthening of the C–O (or N–N) distance and closing of the dihedral angle (see Fig. 7). In Fig. 7 are reported only three minima (S1 for the bent-bridged, S2 for the skewed, and S3 for the insertion structure) and the two corresponding transition states (TS1 and TS2). For each structure, the binding energy with respect to free fragments ($\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{CO}$ or N_2), and the three main geometrical parameters are reported in Fig. 7. Comparing the two reaction paths, the following points can be noted:

(1) The reaction proceeds first on the triplet surface until the very last step, where a spin multiplicity change occurs, leading to a singlet ground state. The triplet–singlet change favours the formation of an antiferromagnetic molecule in which the two metal centres bear opposite spins and are coupled *via* the diamagnetic ligands. In other words, the OTi_2C molecule is actually an open-shell singlet structure presenting a strong left–right correlation.

(2) To reach the insertion product (S3 structure), two barriers must be overcome: $\text{S1} \rightarrow \text{S2}$ followed by $\text{S2} \rightarrow \text{S3}$ reactions. The S2 -skewed \rightarrow S3 -insertion isomerization requires only a very small energy along both pathways (1.3 and 5.9 kcal mol^{-1} for $\text{Ti}_2\text{–CO}$ and $\text{Ti}_2\text{–N}_2$, respectively) and is highly exothermic (nearly 63 kcal mol^{-1} in both cases). This explains why the S2 -skewed intermediate was not experimentally observed. However, for the first, $\text{S1} \rightarrow \text{S2}$ step, there is a clear difference between the two paths: this step is exothermic (by about 6 kcal mol^{-1}) and requires a barrier about 16 kcal mol^{-1} for $\text{Ti}_2 : \text{N}_2$, while it is endothermic by about 16 kcal mol^{-1} and requires also a larger energy to overcome an $\sim 30\text{ kcal mol}^{-1}$ barrier in the case of $\text{Ti}_2\text{–CO}$. The isomerization energy and the barrier height in the planar to skewed $\text{Ti}_2\text{–CO}$ coordinated structures are the two important factors which allow the bent-bridged structure (S1) to be experimentally observed in the case of $\text{Ti}_2\text{–CO}$, but not for

$\text{Ti}_2\text{–N}_2$. Consequently, the $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{N}_2$ reaction leads spontaneously, owing to the internal energy of S1, to the formation of the $\text{NTi}_2\text{N}(^1A_g)$ molecule, while for the $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{CO}$ reaction, we can observe two products: a CO-activated molecule, Ti_2CO (bent-bridged structure in triplet surface $^3A''$) and a CO-dissociated molecule, $\text{OTi}_2\text{C}(^1A_1)$. Note that the internal energy of S1, along the $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{CO}$ reaction path, can be quenched by the matrix environment for molecules formed by diffusion at 9 K within the solid, leading to the observation of S1, while during the reaction at the gas–solid interface during sample deposition, the environment is not rigid enough to quench the excess internal energy, leading to the formation of the OTi_2C molecule. We thus think that the role of the condensed phase environment is essential in revealing the difference observed here in the $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{N}_2$ and $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{CO}$ reaction paths, but the reason for the energetic difference, leading to the stabilization of the bridged-bent structure with the CO ligand, remains unclear. Careful examinations of the small differences in bonding, geometry or orbital occupation between the nitrogen or carbon monoxide structure did not lead to clear-cut conclusions, and we think that interpretative considerations on that matter would have here little predictive power in comparison with considerations derived from the total energy, the most important variable.

5 Structure of $\text{OTi}_2\text{C} + \text{CO}$ reaction products

Our optimized geometry for $\text{OTi}_2\text{C}=\text{CO}$ is displayed in Fig. 6D. Xu and co-workers reported a $\text{Ti}_2(\text{CO})_2$ molecular complex, with a triplet state (3A_2) in which two carbonyls are symmetrically complexed by a dititanium unit.¹¹ As shown above, the ground state of the $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{CO}$ reaction is actually the singlet state (1A_1) of the insertion structure, OTi_2C . Addition of a second carbonyl leads to the formation of a ketenic structure exhibiting a C=C double bond. This species is calculated to be bound by $40.2\text{ kcal mol}^{-1}$ with respect to the ground state parents. The formation of this species induces a lengthening of complexed CO unit ($\sim 0.04\text{ \AA}$). As displayed in Fig. 6D, the OTi_2C structure loses its planarity (dihedral angle = 135°) and undergoes a substantial increase of the Ti–C distance ($\sim 0.2\text{ \AA}$) and an important decrease of the Ti–Ti bond length ($\sim 0.4\text{ \AA}$).

Over the twelve vibrational modes of this species, three are interesting because of their predicted significant infrared intensities: 768 (132), 1345 (37), and 2098 cm^{-1} (1583 km per mole) corresponding to the O=C=C bending, C=C and C=O stretching modes, respectively. Owing to its strong IR intensity, only the last mode has been experimentally observed, at 2058.5 cm^{-1} . The calculated frequency matches well the experimental value and the frequency shifts due to the isotopic substitution are very close to the experimental ones: 65 vs. 63.1 cm^{-1} for the $^{12}\text{C}^{12}\text{C}/^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ effect, 23 vs. 22.8 cm^{-1} for the $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ one.

Another striking feature concerns the bonding nature in the OTi_2CCO . The topological properties are illustrated in Fig. 6B and 6C. In Fig. 6B are presented the valence basins as well as the average population in each basin. The most interesting result concerns the Ti–Ti bond. There is a delta-type

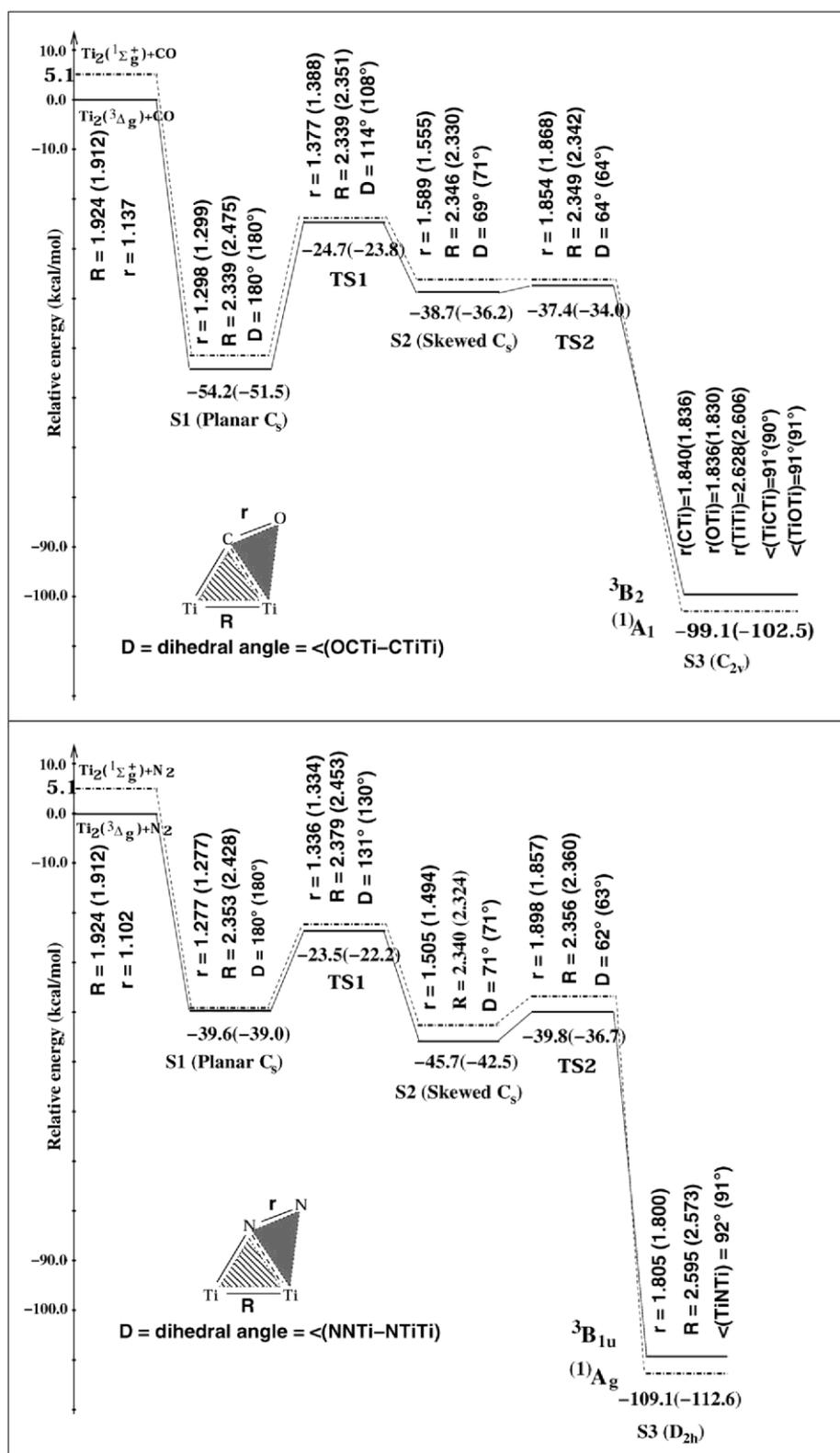


Fig. 7 Reaction pathways for two isoelectronic systems: $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{CO} \rightarrow \text{OTi}_2\text{C}$ ($^1\text{A}_1$) and $\text{Ti}_2(^3\Delta_g) + \text{N}_2 \rightarrow \text{NTi}_2\text{N}$ ($^1\text{A}_g$). Distances in Å and angles in degrees. The first numbers are for triplet structures and the second ones, in parentheses, are for singlet.

bond in the free Ti_2 dimer ($4 \times 1e$), which disappears in OTi_2C , but reappears in part when adding a second carbonyl ($1.08 e$). The two Ti atoms are also indirectly bonded *via* C and O

bridges in the OTi_2C . The AIM approach results lead to the same conclusion: there is a bond critical point in free Ti_2 dimer clearly related to the existence of the metal–metal bond. In

contrast, no bond critical point is found between the Ti atoms in OTi₂C, but a ring critical point exists at the centre of compound showing a four-centre bonding. In other words, the two Ti atoms are not directly bound, but held together *via* the bridging ligands. However, the situation changes in OTi₂CCO: a bond critical point appears between the two Ti atoms as well as two ring critical points (OTiTi and CTiTi), also indicating the existence of three-centre interactions. The topological properties also show that the addition of a second carbonyl causes the formation of a CC bond which results from a charge concentration between two C atoms. This bond critical point has a 0.33 *e* density with a negative Laplacian of electron density showing a covalent character in the bonding. From the ELF point of view, the *V*(C,C) basin population is found to be 3.43 *e*, close to that of the *V*(C,C) basin population for ethylene (2 × 1.71 *e*).³³ Despite the similarity between the ELF populations corresponding to the C=C bond in C₂H₄ and in OTi₂CCO, we note an important difference: two *V*(C,C) attractors are located above and below the molecular plane of C₂H₄, but only one *V*(C,C) attractor for OTi₂CCO. This is likely due to the presence of an adjacent C=O double bond in the latter case. The same features exist for the C=O double bond. Two *V*(C,O) basin attractors collapse into one over the CO axis, comparable to that in formaldehyde.³³ The presence of two double bonds in OTi₂CCO causes the linearity of the C=C=O subunit. The C=C double bond formation occurs simultaneously with a decrease of the C–Ti bond strength: a reduction of the basin population from 6.2 *e* to 4.32 *e*, coherent with the Ti–C bond lengthening when going from OTi₂C to OTi₂CCO.

Conclusions

Titanium dimers react with CO molecules isolated in solid neon at very low temperature to form first a strongly bound complex, in which the CO bond is substantially weakened. In contrast to previous investigations, we have also found evidence of a second product formed either during deposition or after electronic excitation, a dititanium oxycarbide species in which the CO molecule is completely cleaved. The ground state of the molecule is predicted to be an open-shell singlet, as the isoelectronic dititanium dinitride species, formed in the reaction of Ti₂ with N₂. However, an important difference between the two reactions is the stabilization of a strongly coordinated species with the carbonyl ligand, an intermediate step in the reaction which can be quenched by the solid matrix at low temperature. The energetic paths of Ti₂(³Δ_g) + N₂ → NTi₂N(¹A₁) and Ti₂(³Δ_g) + CO → OTi₂C(¹A₁) reactions have been explored and compared. The reason for the difference observed is found in the relative stabilities of the bent-bridged and skewed forms in which the ligand is still coordinated to the Ti₂ unit on the triplet surface. The change from triplet to singlet surface is predicted to occur in the final step, after the insertion reaction has taken place. The dititanium oxycarbide is itself a very reactive species, which spontaneously further reacts with a second CO molecule to form a dititanium oxiketenic structure.

References

- 1 L. Andrews and M. Moskovits, *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*, North Holland, Amsterdam, 1986.
- 2 D. E. Clemmer, K. Honma and I. Koyano, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 11480.
- 3 Y. Matsuda, D. N. Shin and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 4165.
- 4 M. Zhou, L. Andrews and C. W. Bauschlicher, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1931.
- 5 O. Hübner, H. J. Himmel, L. Manceron and W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 7195.
- 6 D. Danset and L. Manceron, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 3928.
- 7 H. J. Himmel, O. Hübner, F. Bischoff, W. Klopper and L. Manceron, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 2799.
- 8 H. J. Himmel, O. Hübner, F. Bischoff, W. Klopper and L. Manceron, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 2000.
- 9 L. Jiang and Q. Xu, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 5636.
- 10 X. Jin, L. Jiang, Q. Xu and M. Zhou, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 12585.
- 11 Q. Xu, L. Jiang and N. Tsumori, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 4338.
- 12 L. Jiang and Q. Xu, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 124317.
- 13 D. Danset and L. Manceron, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 11324.
- 14 D. Danset and L. Manceron, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 583.
- 15 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 and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision D.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- 16 A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5829.
- 17 D. Feller, *J. Comput. Chem.*, 1996, **17**, 1571.
- 18 K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li and T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47**, 1045.
- 19 D. Danset, M. E. Alikhani and L. Manceron, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 97.
- 20 V. Staemmler, P. Reinhardt, F. Allouti and M. E. Alikhani, *Chem. Phys.*, 2008, **349**, 83.
- 21 F. Allouti, L. Manceron and M. E. Alikhani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 448.
- 22 V. Polo, E. Kraka and D. Cremer, *Mol. Phys.*, 2002, **100**, 1771.
- 23 A. A. Ovchinnikov and J. K. Labanowski, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1996, **53**, 3946.
- 24 I. Ciofini and C. A. Daul, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238–239**, 187.
- 25 T. Lee and P. Taylor, *Int. J. Quantum Chem.*, 1989, **23**, 199.
- 26 S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster and B. Silvi, *Comput. Chem.*, 1999, **23**, 597.
- 27 F. W. B. Konig, R. F. W. Bader and T. Tang, *J. Comput. Chem.*, 1982, **3**, 317.
- 28 R. F. W. Bader, in *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1994.
- 29 B. Silvi and A. Savin, *Nature*, 1994, **371**, 683.
- 30 M. Zhou and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 5259.
- 31 B. Tremblay and L. Manceron, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 4531.
- 32 L. Jiang and Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 42.
- 33 A. Martín Pendás, E. Francisco and M. A. Blanco, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **454**, 96.

Chapitre VII : Co_2O_4 : structure électronique, processus d'isomérisation et analyse vibrationnelle

VII-1 Introduction

L'étude des molécules contenant de métaux de transition et de leurs processus d'agrégation est utile pour résoudre le problème de l'activité et la sélectivité des particules d'oxyde de métaux de transition supportées. Les agrégats des métaux de transition en général et des molécules de Co_xO_y ou leurs petits agrégats en particulier sont intéressants en tant que catalyseurs actifs dans les processus d'hydrogénation ou de décomposition catalytique de polluants. La nucléation et l'agrégation des oxydes métalliques pour former des *nanoclusters* est d'un intérêt certain, car les propriétés physiques et chimiques sont déterminées par la taille, la forme et la structure électronique de ces composés. Les mono et dioxyde de métaux de transition peuvent être considérés comme des « blocs de construction » dans le processus de nucléation et aussi comme des espèces importantes pour tester les performances des méthodes de chimie quantique [R11-R13].

Au cours des dernières années, une étude détaillée des oxydes de cobalt (CoO , CoO_2 , CoO_4 et Co_2O_2) a été entreprise au sein du LADIR, tant au plan expérimental que théorique [R14-R18]. Ces travaux ont montré que la technique d'isolation en matrice de gaz rare est un outil important pour identifier les produits de réaction et les chemins réactionnels de molécules réactives. Bien que l'isolation en matrice ne permette pas d'obtenir des informations aussi précises que l'étude en phase gazeuse, elle fournit néanmoins un moyen unique pour étudier la formation et les structures des oxydes moléculaires de métaux de transition [R19].

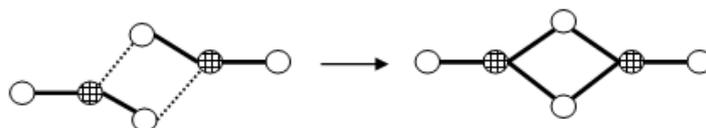
Etant donné l'importance de oxydes de métaux de transitions, ainsi que pour compléter l'étude entreprise au LADIR, nous proposons d'aborder l'étude de la formation et de la structure du tétraoxyde de dicobalt (Co_2O_4), en utilisant la technique d'isolation en matrice de néon et d'argon solide couplée à la spectroscopie infrarouge, et en utilisant des méthodes de chimie quantique.

VII-2 Résultats expérimentaux

Dans une étude expérimentale sur les produits de réaction d'atomes de cobalt préparés par ablation laser, avec des atomes d'oxygène en matrice d'argon, Chertihin et al. [R20] ont observé le dimère de (CoO_2) sans pouvoir discuter précisément la structure ni les conditions de formation. Au cours de précédentes études spectroscopiques sur CoO_2 et CoO_4 [R14-R16], ce dimère a pu être observé à nouveau. L'optimisation des conditions expérimentales, nous a permis de le former en plus grande quantité et d'observer de nouvelles bandes de vibration.

Les principaux résultats expérimentaux peuvent être résumés de manière suivante :

- Co_2O_4 peut être formé par dimérisation du dioxyde de cobalt, sans énergie d'activation, par diffusion des molécules de CoO_2 à l'état fondamental à 9K et dans l'obscurité : $2(\text{O}=\text{Co}=\text{O}) \rightarrow \text{Co}_2\text{O}_4$. L'analyse vibrationnelle est compatible avec une structure centrosymétrique de symétrie D_{2h} ou C_{2h} :



- La preuve irréfutable a été fournie par l'étude des substitutions isotopiques. Il existe 9 structures isotopiques possibles si l'espèce est la résultante d'une dimérisation. Nous donnons ici les combinaisons correspondant à ces substitutions (Figure 22) et nous étudierons dans le paragraphe VII-3 -b l'analyse vibrationnelle.

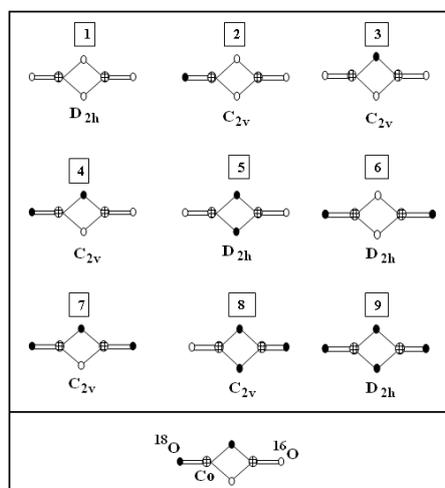


Figure 22 : Combinaisons isotopiques $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ possible pour Co_2O_4

VII-3 Résultats théoriques

Concernant la structure électronique et le chemin réactionnel de formation de Co_2O_4 , la modélisation théorique doit répondre aux trois questions :

- La structure géométrique de l'état fondamental de Co_2O_4 est-elle plane tel que l'expérience la suggère ?
- Quelle est la multiplicité de spin de la molécule et la nature des liaisons?
- La formation de Co_2O_4 est-elle le résultat de dimérisation de CoO_2 sans énergie d'activation?

VII-3-a) Les minima: structures et énergies

Plusieurs structures géométriques ont été examinées et optimisées en tenant compte de toutes les multiplicités possibles de spin (singlet, triplet, quintet, septet et nonet). Pour chaque géométrie, les paramètres structuraux correspondant à la multiplicité de plus basse énergie, optimisés au niveau TPSS/TZVP, sont regroupés sur la *Figure 23*.

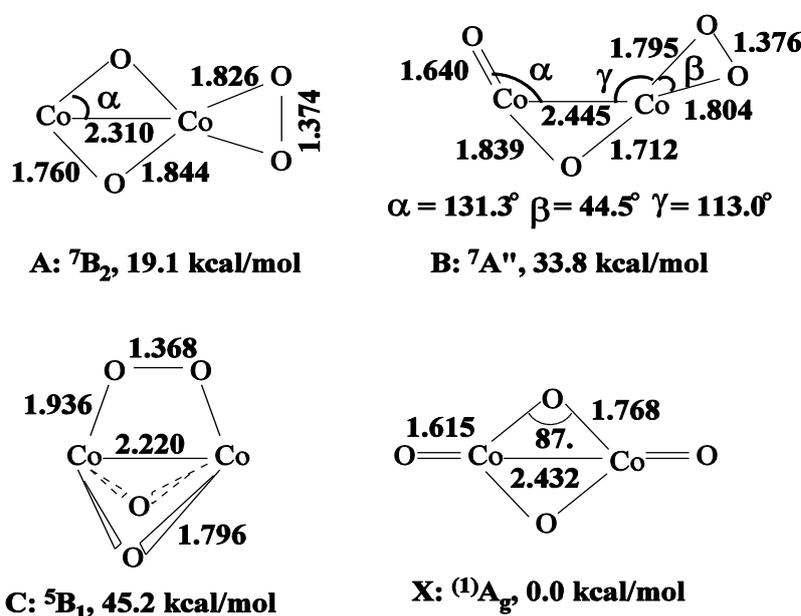


Figure 23: Paramètres structuraux optimisés au niveau TPSS/TZVP pour différentes structures de Co_2O_4 . (Å et °)

Pour la structure A, l'énergie la plus basse correspond à la multiplicité septet. Les états quintet, singulet, triplet, nonet sont respectivement d'énergie 8,6 ; 12,1 ; 15,2 et 24,8 kcal/mol au-dessus de l'état septet.

Pour la structure B, l'énergie la plus basse correspond également à l'état septet, tandis

que le singulet, quintette, nonet, et triplet sont calculés à 0,9 ; 6,6 ; 9,9 et 11,1 kcal/mol.

Pour la structure C, l'état le plus bas est le quintet. Les autres multiplicités triplet, septet, nonet et singulet sont respectivement à 2,1 ; 3,0 ; 4,0 et 4,8 kcal/mol au-dessus de l'état quintet.

La structure X correspond à l'état fondamental singulet à couche ouverte ($\mathbf{X}^{(1)}\mathbf{A}_g$: anti-ferromagnétique) appartenant au groupe de symétrie D_{2h} . Les états quintet, triplet, septet et nonet se trouvent énergétiquement au-dessus de l'état fondamental singulet, de 3,3 ; 4,9 ; 9,3 et 27,7 kcal/mol, respectivement. Comme le montre la *Figure 23*, les énergies des structures A, B et C stables sont supérieures à celle de la structure X respectivement de 19,1 ; 33,8 ; et 45,2 kcal/mol.

Pour l'état singulet antiferromagnétique, il convient de souligner que :

- La valeur de T1-Diag (0,09), calculée au niveau CCSD/TZVP//UTPSS/TZVP est trois fois supérieure à la valeur seuil (0,02), indiquant un caractère multiréférences fort pour l'état singulet.
- L'optimisation de l'état singulet dans le formalisme UDFT-BS en partant du *guess* de haut spin (triplet, quintet, septet et nonet) converge vers deux singulets : le plus stable avec $\langle \mathbf{S}^2 \rangle = 2,32$, l'autre avec $\langle \mathbf{S}^2 \rangle = 1,15$, à 12,5 kcal/mol au-dessus du premier. La contamination de spin de l'état fondamental singulet, $\langle \mathbf{S}^2 \rangle = 2,32$, indique une forte contamination de l'état fondamental avec des multiplicités de plus haut spin. En effet, l'analyse d'orbitales naturelles montre qu'il y a 40 orbitales doublement occupées et 6 orbitales partiellement occupées, à savoir 1,64 ; 1,52 ; 1,16 ; 0,84 ; 0,48 et 0,36. Cela signifie que le plus haut état ferromagnétique contaminant l'état singulet anti-ferromagnétique est un état septet. L'état fondamental singulet pourrait donc être considéré comme une combinaison linéaire sur singulet pur, triplet, quintette, septet. Cela confirme un fort caractère multi-références de l'état $\mathbf{X}^{(1)}\mathbf{A}_g$ dont la description nécessite la prise en compte d'au moins quatre configurations.

La fonction d'onde à *symétrie brisée* obtenue ici n'a pas de sens physique réel, mais nous aide à proposer une description approchée des propriétés électroniques et spectroscopiques.

VII-3-b) Analyse vibrationnelle

Le Tableau 12 présente une comparaison détaillée concernant les modes de vibration (fréquences en cm^{-1} , intensités relatives au mode la plus intense et les décalages isotopiques par rapport à la *Figure 22*).

Co ₂ O ₂ Modes	(1)		(2)		(3)		(4)		(5)		(6)		(7)		(8)		(9)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
A _g (ν ₂)	?880	945,0	872,7	937,4	-	944,1	871,1 (0,38)	936,6 (0,38)	-	943,2	-	908,3	-	906,9	869,3	935,9	?845	905,6
B _{1u} (ν ₇)	859,6 (1)	924,2 (1)	834,6	894,1	859,0	923,9	833,3 (1)	893,4 (1)	858,6	923,7	826,1	885,2	825,2	885,2	831,9	892,8	824,4	884,8
A _g (ν ₂)	-	710,4	-	708,0	-	720,4	660,7 (0,13)	699,7 (0,1)	-	674,6	-	705,6	-	698,0	-	672,6	-	670,6
B _{2u} (ν ₉)	693,9 (0,27)	686,0 (0,28)	693,7	686,0	693,5	662,0	691,4 (0,21)	661,5 (0,28)	664,6	655,8	693,5	685,9	689,8	661,0	664,4	655,8	664,1	655,8
B _{1u} (ν ₈)	540,1 (0,11)	545,5 (0,14)	538,1	544,1	533,2	539,5	531,6 (0,18)	538,3 (0,1)	515,8	520,2	536,2	542,6	530,2	537,3	513,9	518,8	512,2	517,4
B _{3g} (ν ₃)	-	530,5	-	530,2	505,6	514,2	505,0 (0,05)	513,7 (0,03)	-	511,2	-	530,0	504,7	513,1	-	510,9	-	510,7
B _{3u} (ν ₁₁)	257,7 (0,32)	236,6 (0,18)	252,3	236,3	257,3	232,2	252,6 (0,59)	231,9 (0,25)	247,8	227,7	257,3	236,1	247,6	231,6	252,2	227,4	247,3	227,0
A _g (ν ₃)	-	209,8	-	208,5	-	209,2	-	207,9 (0)	-	208,7	-	207,2	-	206,6	-	207,4	-	206,1
B _{2g} (ν ₆)	-	160,7	-	158,9	-	160,7	-	158,9 (0)	-	160,7	-	157,1	-	157,1	-	158,9	-	157,1
B _{3u} (ν ₁₂)	103,0 (0,04)	91,4 (0,04)	-	89,3	-	91,0	?100 (0,04)	88,9 (0,04)	-	90,5	-	87,3	-	86,9	-	88,5	97,5	86,5
B _{3g} (ν ₄)	-	76,3	-	76,3	-	75,7	-	75,2 (0,01)	-	75,1	-	74,5	-	73,9	-	74,6	-	73,3
B _{2u} (ν ₁₀)	N.O	72,8 (0,05)	-	72,8	-	72,7	-	70,6 (0,06)	-	72,5	-	69,4	-	69,2	-	70,4	-	69,1

Tableau 12 : Fréquences, intensités relative (entre parenthèse) et décalages isotopiques ¹⁶O/¹⁸O pour la molécule de Co₂O₂. (TPSS/TZVP, cm⁻¹)

L'écart moyen entre les résultats théoriques et expérimentaux est d'environ 5%. Cela ne peut pas être expliqué par l'anharmonicité, car certains modes calculés sont très proches

des valeurs expérimentales et même certains modes présentent des fréquences calculées inférieures aux valeurs expérimentales. Pour les deux modes d'élongation de Co=O terminaux, les prédictions théoriques sont correctes à la fois pour l'ordre (le mode A_g symétrique à fréquence supérieure à celle du mode antisymétrique B_{2u}) et de l'écart en fréquence (20 cm^{-1}). Ce mode est également prévu avec la plus grande intensité, mais la fréquence calculée est légèrement surestimée (environ 7%). Les modes correspondants aux étirements du cycle Co_2O_2 sont calculés en bon accord avec les fréquences expérimentales compte tenu de l'effet de matrice (fréquences inférieures de 10 cm^{-1}). Néanmoins, la position relative calculée de ν_2 par rapport à ν_9 n'est pas en accord avec l'expérience. En effet, le mode ν_2 (A_g) est calculé au-dessus du mode ν_9 (B_{2u}), tandis que la position de la bande observée pour l'espèce $^{16}\text{OCo}^{16}\text{O}^{18}\text{OCo}^{18}\text{O}$ (isotopomère 4 dans le *Tableau 12* et la *Figure 22*) implique l'ordre inverse.

En général, les intensités IR relatives sont en accord qualitativement et quantitativement avec les estimations expérimentales, avec un écart moyen de l'ordre de 20%. La fondamentale active en IR prédite à 73 cm^{-1} de faible intensité (intensité relative $\approx 0,05$) n'a pas été observée car elle est légèrement en dessous du domaine de fréquence susceptible d'être exploré.

Enfin, nous listons dans le *Tableau 13* les fréquences vibrationnelles des trois intermédiaires A, B et C en vu de leurs futures détections expérimentales.

A				B				C			
Mode	Fréquences	Décalage ^{18}O	Int. Rel.	Mode	Fréquences	Décalage ^{18}O	Int. Rel.	Mode	Fréquences	Décalage ^{18}O	Int. Rel.
B_1	87,6	-2,2	0,01	A''	71,2	4,0	0,00	B_1	149,3	7,7	0,04
B_2	161,5	-6,1	0,00	A'	72,1	3,6	0,01	B_2	219,7	5,9	0,10
A_2	164,4	-9,4	0,00	A''	106,7	2,8	0,05	A_1	241,0	10,7	0,07
B_1	242,5	-9,1	0,14	A'	122,5	3,4	0,06	A_2	315,3	17,3	0,00
A_1	282,1	-6,2	0,03	A''	172,0	6,6	0,11	B_2	342,7	14,4	0,40
A_1	445,1	23,3	0,14	A'	173,8	2,6	0,02	A_1	386,8	19,4	0,00
B_2	466,5	20,0	0,03	A'	505,8	26,2	0,04	A_1	395,1	3,1	0,00
A_1	514,3	14,3	0,05	A'	545,8	26,1	0,02	A_2	424,1	17,2	0,00
B_2	518,8	26,8	0,01	A'	572,5	28,4	0,10	B_2	488,9	27,7	0,00
B_2	719,6	31,1	0,14	A'	770,3	32,3	0,09	B_1	621,0	28,0	0,62
A_1	725,5	37,4	0,02	A'	872,4	37,2	0,28	A_1	712,4	35,5	0,16
A_1	1023,9	57,3	1,00	A'	1018,7	56,1	1,00	A_1	950,1	54,2	1,00

Tableau 13 : Prédiction vibrationnelle pour les trois espèces métastables. (TPSS/TZVP, cm^{-1})

VII-3-c) Chemins réactionnels

Des travaux expérimentaux antérieurs [R14-R17,R20] ont permis d'identifier plusieurs espèces après dépôt ou après une première irradiation : CoO_2 , Co_2O_2 acyclique et Co_2O_2 cyclique. Dans ce paragraphe, nous tentons d'expliciter les voies les plus probables conduisant à la formation de Co_2O_4 dans son état fondamental, de structure X.

Quatre chemins seront envisagés :

- 1) Co_2O_2 (cyclique) + $\text{O}_2 \rightarrow$ structure C : la structure C peut être formée par addition de la molécule O_2 ($^3\Sigma_g^+$) à Co_2O_2 ($^1\text{A}_g$) dans une approche parallèle à l'axe Co-Co. Etant donné les multiplicités des réactifs, cette structure devrait être formée sur la surface triplet, se relaxant par la suite à la surface quintet. Bien que le chemin reliant cette structure (C) à l'état fondamental avec une barrière énergétique d'environ 28 kcal/mol ait été étudié, cette structure ne sera pas examinée en raison de l'énergie relativement élevée de C par rapport à l'état fondamental (45,2 kcal/mol).
- 2) Co_2O_2 (cyclique) + $\text{O}_2 \rightarrow$ structure A : la formation de la structure A sur la surface triplet se relaxe d'abord en septet. Il est difficile d'imaginer un chemin direct pour passer de A à X. Par contre, nous pouvons envisager une voie à deux étapes : d'abord $A \rightarrow B$ et ensuite $B \rightarrow X$. La barrière énergétique en allant de A à B est d'environ 29 kcal/mol.
- 3) Co_2O_2 (acyclique) + $\text{O}_2 \rightarrow$ structure B : dans cette hypothèse la structure B pourrait être directement formée par l'addition η^2 de la molécule O_2 à l'état métastable acyclique de Co_2O_2 , observé expérimentalement. La structure B peut conduire à la structure X moyennant le franchissement d'une barrière de l'ordre de 29 kcal/mol. Nous pensons donc que la structure B joue le rôle de connecteur entre les structures A et X.
- 4) CoO_2 ($^2\Sigma_g^+$) + CoO_2 ($^2\Sigma_g^+$) \rightarrow Co_2O_2 ($^1\text{A}_g$) : la réaction de dimérisation qui débute sur la surface triplet s'achève sur la surface singulet impliquant le franchissement d'une très faible barrière énergétique (< 2 kcal/mol) nécessaire au début de la réaction pour que la molécule CoO_2 linéaire se coude.

Les trois dernières voies de formation de Co_2O_2 ($^1\text{A}_g$) sont illustrées sur la *Figure 24*.

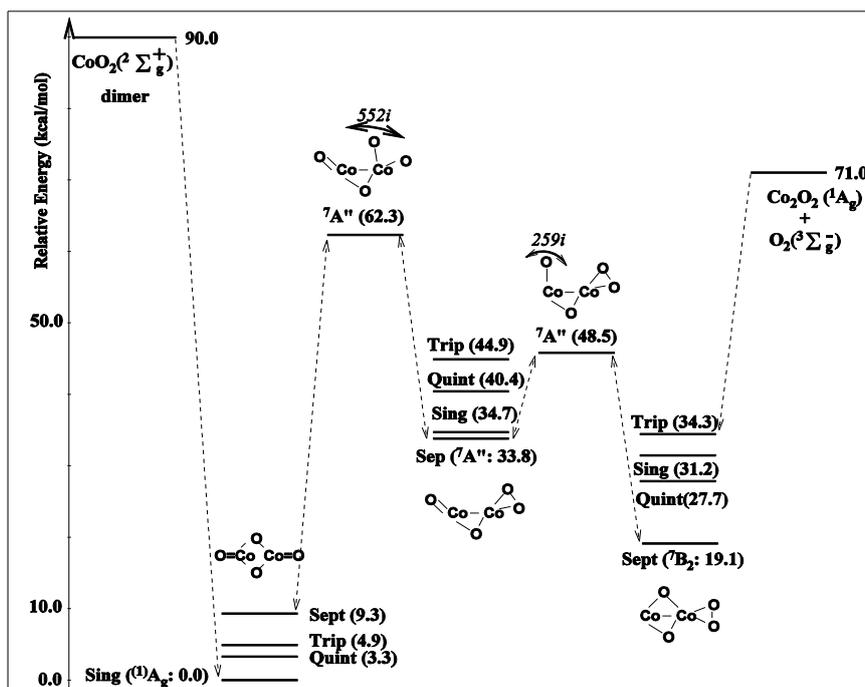


Figure 24: Formation de Co_2O_4 dans son état fondamental. (TPSS/TZVP)

VII-3-d) Comparaison avec d'autres molécules V_2O_4

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus précédemment dans le cas d'autres systèmes de type $M + O_2$ [R21-R26]. Bien que dans les premières études de la réaction des éléments du groupe principal avec l'oxygène, les structures de type d'oxalate avaient été considérées, [R21] elles ont été abandonnées plus tard par de nouveaux résultats expérimentaux ou théoriques [R22-R24] en faveur de structure bi-pontées. Ces structures sont probablement plus favorable à la liaison M-O forte et polarisée. Pour différents systèmes M_2O_4 étudiés à ce jour (M étant un métal de transition), [R19] on trouve des structures planes D_{2h} , trans C_{2h} ou cis C_{2v} [R25-R26, R27]. Il est donc intéressant de chercher les raisons qui ont conduit à ces différences structurales.

Les structures électroniques des espèces $V_2O_4^{+1/0/-}$ ont été récemment étudiées, [R27] en utilisant un niveau élevé de la théorie, à savoir MR-ACPF. En ce qui concerne le tétroxyde de divanadium V_2O_4 neutre, il a été montré que :

1. L'état fondamental de V_2O_4 neutre est l'état 1A_g à couche ouverte de géométrie trans- C_{2h} , dont la fonction d'onde est un mélange parfait de deux configurations.
2. Pour la conformère trans- C_{2h} , l'état triplet, 3B_u , est estimé d'environ 12 ± 5 kJ/mol au-dessus de l'état singulet. Cet état peut être décrit parfaitement par une configuration unique.

Ces résultats fournissent une belle occasion de comparer les résultats obtenus en utilisant l'approche UDFT-BS avec la fonctionnelle non-empirique TPSS pour les contributions de corrélation et d'échange, précédemment appliquée au tétraoxyde de dicobalt Co_2O_4 , à ceux obtenus avec une méthode ab initio hautement corrélée MR-ACPF afin de vérifier la fiabilité et la qualité de l'approche UDFT-BS et de donner des indices pour expliquer les différences structurales entre Co_2O_4 et V_2O_4 .

Nous avons donc optimisé, dans le formalisme UDFT-BS, les deux structures trans- C_{2h} et cis- C_{2v} pour les deux états singulet et triplet de V_2O_4 . Conformément aux résultats obtenus au niveau MR-ACPF, [R27] nous avons trouvé que l'état singulet de géométrie trans- C_{2h} ($^1\mathbf{A}_g$) correspond effectivement à l'état électronique fondamental de V_2O_4 avec un triplet trans- C_{2h} ($^3\mathbf{B}_u$) de 8 à 15 kJ/mol au-dessus de l'état singulet.

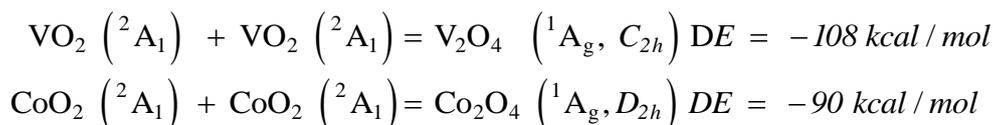
L'analyse des orbitales naturelles indique la présence de 38 orbitales moléculaires doublement occupées alors que les 39^{ième} et 40^{ième} orbitales sont partiellement occupées avec respectivement 1,68 et 0,32 e. Cela signifie que l'état $^1\mathbf{A}_g$ doit être considéré comme une combinaison linéaire de singulet et triplet pures :

$$\begin{aligned} \langle S^2 \rangle &= 0,907 \Rightarrow a = 0.739 \text{ et } b = 0.673 \\ \Rightarrow \Psi_{UDFT-BS}^{S=0} &= 0.739 \cdot \Psi^{Sing}(S=0) + 0.673 \cdot \Psi^{Trip}(S=1) \end{aligned}$$

L'écart singulet-triplet calculé avec l'énergie totale obtenue lors de l'optimisation, 8 kJ/mol, passe à 14,6 kJ/mol lorsque l'on considère l'énergie estimée de l'état singulet pure avec le jeu de valeur (a, b). Par conséquent, le écart singulet-triplet déterminé par la méthode BS-UDFT (8 kJ/mol < écart < 15 kJ/mol) est en total accord avec celle estimée au niveau MR-ACPF (12 ± 0,5 kJ/mol).

Nous allons maintenant comparer Co_2O_4 avec V_2O_4 . Nous rappelons que, pour le premier, l'état $^1\mathbf{A}_g$ est une combinaison linéaire de singulet, triplet, quintette et septet pures, alors que, pour le second, il est simplement contaminé par l'état triplet.

Selon une étude expérimentale réalisée par L. Andrews et ses collaborateurs [R25], le tétraoxyde de divanadium se forme par un processus de dimérisation, semblable à notre conclusion sur le Co_2O_4 . L'énergie de formation calculée est la suivante :



Malgré la similitude des deux énergies de réaction, les deux produits biradicalaires ont néanmoins de géométries différentes : plane- D_{2h} pour Co_2O_4 et trans- C_{2h} pour V_2O_4 . Pour

expliquer la différence de structure, nous nous sommes proposé de considérer d'un point de vue orbitalaire ce qui se passe lors du processus de dimérisation : $MO_2(^2A_1) + MO_2(^2A_1) = M_2O_4 (^1A_g)$ avec $M = V$ ou Co . Notez que la structure électronique de chaque dioxyde découle de ces orbitales frontières : la HOMO, la LUMO et la SOMO.

1. En accord avec l'analyse de J. Sauer et al. [R27], l'interaction faible entre les SOMOs conduit à la formation de M_2O_4 biradicalaire dans lequel un électron- α est essentiellement placé sur un centre métallique et un électron- β sur le second centre métallique.
2. Outre que l'interaction SOMO-SOMO, nous devons considérer l'interaction HOMO-LUMO entre les deux unités identiques (MO_2) qui donne naissance à une structure symétrique doublement pontés. Considérant la molécule réactive dans le plan YOZ, et en tenant compte de la forme et la localisation des orbitales frontières, il vient :
 - a. L'écart HOMO-LUMO est suffisamment petit dans les deux cas (2,6 et 1,7 eV pour VO_2 et CoO_2 , respectivement) pour que l'interaction soit suffisamment efficace.
 - b. Pour VO_2 , la HOMO est presque entièrement localisée sur la orbitale atomique p de l'oxygène dans le plan de la molécule et la LUMO se caractérise essentiellement par une orbitale atomique δ_{xy} de vanadium. Le meilleur recouvrement entre HOMO de l'une et LUMO de l'autre partenaire se produit à travers une interaction latérale, conduisant ainsi à une structure trans- C_{2h} de V_2O_4 (Figure 25).
 - c. Dans le cas de CoO_2 , la HOMO est presque entièrement localisée sur l'atome de cobalt (δ_{xy}) et la LUMO essentiellement sur une orbitale atomique p de l'oxygène perpendiculaire au plan de CoO_2 . Le meilleur recouvrement entre la HOMO de l'une et la LUMO de l'autre partenaire se produit lorsque les deux partenaires sont coplanaires. C'est pourquoi le produit Co_2O_4 est de structure plan- D_{2h} (Figure 25).

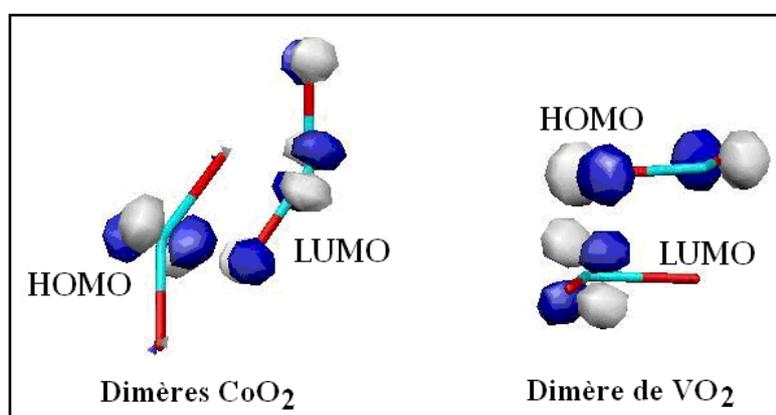


Figure 25 : Interactions frontalières entre deux dioxydes MO_2 conduisant aux tétroxydes M_2O_4 doublement pontés. $M=Co, V$ (TPSS/TZVP)

Article 3 :

Formation and Structure of

Co₂O₄ :

A Combined IR Matrix

Isolation and theoretical study

(Soumis le 27 mai 2010)

Formation and Structure of Co_2O_4 : A Combined IR Matrix Isolation and Theoretical study.

Sidi Ould Souvi^{1,2}, Delphine Danset^{1,2}, Mohammad E. Alikhani*^{1,2} and Laurent Manceron*^{1,2}

1) UPMC Univ. Paris 06, UMR 7075, Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR), F-75005, Paris, France

2) CNRS, UMR 7075, Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR), F-75005, Paris, France

Abstract. The formation and structure of dicobalt tetroxide (Co_2O_4) has been investigated using matrix isolation in solid neon and argon coupled to infrared spectroscopy and quantum chemical methods. It is found that Co_2O_4 can be formed by dimerization of cobalt dioxide without activation energy by diffusion of ground state CoO_2 molecules at 9K in the dark. The IR data on 8 fundamentals, isotopic effects and quantum chemical calculations are both consistent with a centro-symmetrical structure with two pairs of equivalent oxygen atoms, engaged in a stronger terminal Co-O bond and in a weaker bridging Co-O-Co position. Evidence for other, metastable states is also presented, but the data are not conclusive. The electronic structure and formation pathway has been investigated using the TPSS/TZVP and BS-UDFT approach and the ground electronic state is predicted to be an open shell $^1\text{A}_g$ singlet with the quintet, triplet, septet and nonet states above by 3.3, 4.9, 9.3 and 27.7 kcal/mol, respectively, but certainly has a complex multireference character which hinders the use of more precise multireference approaches. Different formation pathways have been considered and the $2(\text{O}=\text{Co}=\text{O}) \rightarrow \text{Co}_2\text{O}_4$ dimerization reaction is found to be the only barrierless channel and to be strongly exothermic. Comparisons with another Transition Metal (TM) oxide system (V_2O_4) suggests that difference in predicted ground state geometries in TM_2O_4 systems might be due in HOMO-LUMO shapes of the isolated dioxide subunits and optimal overlap configurations.

KEYWORDS : Co_2O_4 , Cobalt Dioxide dimer, Electronic Structure, IR Spectrum.

* E-mail : ea@spmol.jussieu.fr and laurent.manceron@upmc.fr

Introduction.

The study of isolated transition metal molecules and their clustering processes may be of use in addressing the question of the activity and selectivity of supported TM oxide particles. TM clusters in general and Co_xO_y molecules or small clusters in particular are interesting as active catalysts in hydrogenation processes or catalytic decomposition of pollutants. The nucleation and aggregation of metal oxide to form nanoclusters is of interest, as physical and chemical properties may be determined by the size, shape and electronic structure. TM mono- and dioxide can be considered as building blocks in the nucleation processes and also important species for testing the quantum chemical methods.¹⁻³

Matrix isolation techniques are important tools in assisting chemists to investigate reaction products and pathways for reactive molecules. Although matrix isolation does not allow to derive information as precise as gas phase studies, it nonetheless provides a unique mean of investigating the formation and structures of heavy molecular transition metal oxides.⁴ Chertihin et al.⁵ studied the reaction products of laser-ablated cobalt atoms and molecular oxygen isolated in solid argon. They reported observation of $(\text{CoO}_2)_2$, but did not discuss precisely the structure or the formation conditions. In the course of previous spectroscopic studies on CoO_2 and CoO_4 ⁶⁻⁸, the species could be observed again. After optimization of the experimental conditions, we were able to form larger quantities of its dimer and observe new vibrational bands. This prompted us to investigate the electronic structure and the energetic of possible formation pathways. Our goal here is to add new information relative to the formation mechanism and the geometric and electronic structure of Co_2O_4 .

Experimental and Computational Methods

Samples containing CoO_2 were formed by co-condensing Co vapor and dilute O_2 -Ar or Ne mixtures (0.5-16% O_2 /Ar or 200-2000ppm O_2 /Ne), onto one of six flat, highly polished, Rh-plated copper mirrors maintained between 3 and 15K using a pulse-tube, closed-cycle cryogenerator (Cryomech PT405, USA), the experimental procedures are described in ref. 5 and , after suitable photoexcitations, the CoO_2 parent molecules were formed after

photochemical reactions of Co atom with O₂ molecules, using IR or UV excitation, as described in ref 6-9.

High purity Argon (Air Liquide, France; 99,995%)/Neon (Air Liquide, France; 99,9995%) and ¹⁶O₂ (Air Liquide, France; 99,998%) and ¹⁸O₂ (Isotec, USA, 99.0% ¹⁸O), were used to prepare the O₂-Ar/Ne mixtures. In order to prepare scrambled oxygen (¹⁶O¹⁸O), equal quantities of ¹⁶O₂ and ¹⁸O₂ were scrambled in a Tesla discharge for approximately 10 min, the mixture then withholding 25% ¹⁶O₂, 50% ¹⁶O¹⁸O and 25% ¹⁸O₂. The gas inlet line was driven through a liquid nitrogen trap within the vacuum system thereby condensing impurities in the mixture and precooling it to about 77K before reaching the mirror.

In general, after 90 to 120 min of deposition, infrared spectra of the resulting samples were recorded in the transmission-reflection mode between 5000 and 75 cm⁻¹ using a Bruker 120 FTIR spectrometer. In the far IR region (75-600 cm⁻¹) a globar source, a Si/Mylar composite beamsplitter, a liquid He-cooled Si-B bolometer with a 4K-cooled 660 cm⁻¹ lowpass filter were used. In the mid IR region (500-5000 cm⁻¹), a Ge/KBr beamsplitter was used along with an N₂-cooled narrow band HgCdTe photoconductor. Mid, far and very far-infrared spectra were collected on the same samples. Wedged CsI and polyethylene windows were mounted on a rotatable flange separating the interferometer vacuum (5. 10⁻⁴mbar) from that of the cryostatic cell (10⁻⁸ mbar). The resolution was varied from 0.05 cm⁻¹ to 0.5 cm⁻¹. Bare mirror backgrounds, recorded prior to sample deposition, and were used as references in processing the sample spectra. The spectra were subsequently subjected to baseline correction to compensate for infrared light scattering and interference patterns.

Photoexcitations were performed through a CaF₂ window mounted on the assembly. In the IR region, a 150 W globar was used, with a large parabolic collection mirror and the unfiltered irradiation power was measured around 950mW/cm². High/low and band-pass filters were used and with a 4500-3900 cm⁻¹ bandpass filter, photoexcitations with 40 mW/cm² were routinely achieved, and irradiations performed for 30 to 60 minutes. For UV-visible irradiations an HgXe high pressure arc was used with a converging lens focusing the light on the sample and duration of the irradiations varied from 15 to 30 minutes. Total UV power was measured about 200 mW/cm² for the 220-420 nm range.

Alternatively, for some experiments, narrow band (5 to 6 cm⁻¹ line width) photoexcitations were performed using the idler beam of an OPO source operating with a BBO crystal, pumped by the third harmonic of Nd-YAG Laser (OPOTEK, QUANTEL), delivering 0.5 mJ light pulses at 20 Hz, continuously tunable in the 25000-4300 cm⁻¹ range.

All DFT calculations were performed using the Gaussian 03 code¹⁰ with the meta-GGA TPSS functional and triple zeta basis set of Ahlrichs and coworkers,¹¹ labeled as TZVP. This basis set, which contains 312 primitive Gaussians for Co_2O_4 , has been used to study all the compounds for the nonet, septet, quintet, triplet and singlet states. The use of pure functionals, especially the meta-GGA ones, as the most suitable DFT approach to study molecular compounds presenting a serious multireference character is already well established.¹²⁻¹⁴ The ability of DFT functionals to describe acceptably the electronic structure of compounds with a strong static correlation is due to the self-interaction error (SIE) of the exchange functional. The SIE of approximate exchange functionals, though an error in nature, has a major positive impact on the performance of standard DFT methods to treat the non-dynamic correlation in an imprecise manner.¹⁵ The TPSS exchange yielding localized exchange holes automatically simulates left-right correlation to some extent. Hartree-Fock exchange, in contrast, yields delocalized exchange holes containing no description of non-dynamic correlation.

Consequently, for chemical systems having an inherent external instability near equilibrium due to the multireference character of the electronic state, a spin symmetry-breaking within the unrestricted DFT (SB-UDFT) single-determinant treatment could lower the total energy to reach a stable solution. Previous studies have demonstrated qualitative and semi-quantitative agreement between MR-CPF and DFT broken symmetry (BS) approaches even in the case of relatively large molecular systems.¹⁶ We should note that the Slater determinant constructed from the Kohn-Sham orbitals originating from a spin unrestricted DFT method is not the eigenfunction of the S^z operator. Following the spin projection technique developed by Ovchinnikov and Labanowski,^{17,18} the unrestricted wavefunction of the open-shell singlet state ($M_s = 0$) will be expressed as a linear combination of pure multiplets. In order to estimate the multireference character of a given structure, we perform a single-point calculation at the CCSD level (coupled-cluster including both single and double substitutions) using the UDFT optimized geometry. Calculations at the CCSD level with the “T1Diag” option in the route card allow us to estimate the importance of the nondynamic correlation to study the singlet state. Following Lee's suggestion,¹⁸ a structure should be considered multireference when “T1Diag \geq 0.02”.

Experimental Results.

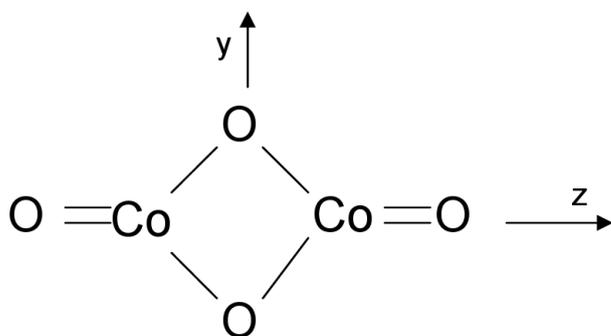
Samples were first made by co-condensation of thermally evaporated cobalt atoms and an O₂-rare gas mixture onto a highly polished mirror maintained at cryogenic temperatures, followed by UV excitation to produce the cobalt dioxide molecule. Next, diffusion experiments were led, raising progressively the sample temperature, while maintaining it in the dark and recording IR spectra after different annealing steps, up to 9K for neon samples, or 30K for argon samples. Initially, Co/Ar and O₂/Ar molar ratios were varied from 0.2 to 1% and 0.5 to 8%, respectively. In neon, concentrations were decreased to compensate for easier atomic and molecular diffusion. The O₂/Ne and Co/Ne molar ratios were varied from 200 to 2000 ppm and 50 to 500 ppm, respectively. The deposition temperature was varied from 9 to 12K in argon and 3 to 6K in neon in order to favor CoO₂ formation and improve matrix transparency. Neon samples showed a lower product yield in mono-cobalt species compared to argon, but no qualitative change in the chemistry of the system was observed.

Spectra taken directly after deposition in argon samples show main absorptions due to small quantities of the insertion product OCoO (945.4 cm⁻¹) and to its complex with oxygen CoO₄,^{5,8,9} as well as Co₂O₂^{5, 10} the dicobalt oxide ring species (685cm⁻¹) (Fig.1). After 220-450 cm⁻¹ broad band UV excitation, another set of bands appears, containing absorptions near 860 and 540 cm⁻¹, formerly identified in ref. 5 by Chertihin et al. as belonging to a (CoO₂)₂ species, labeled Co₂O₄ hereafter. Notably, these absorptions grow very markedly by annealing the sample to promote molecular diffusion. Here, we observe in addition weaker bands near 1730 and 694 cm⁻¹, as well as a strong one near 258 cm⁻¹ and, tentatively, a very weak band at 103 cm⁻¹. In neon, these absorptions appear at very close frequencies, with comparable intensities and isotopic effects (Table 1). These bands appear always correlated in our experiments, growing strongly upon diffusion and whenever large quantities of CoO₂ molecules are first formed. This species is observed only very weakly if either Co or O₂ concentration are kept low, even with high oxygen or metal contents, and is best observed in samples with comparably high cobalt and oxygen concentrations (Figure 2). It can thus be easily distinguished from other large aggregate bands, which either grow at different rates or are light-sensitive.

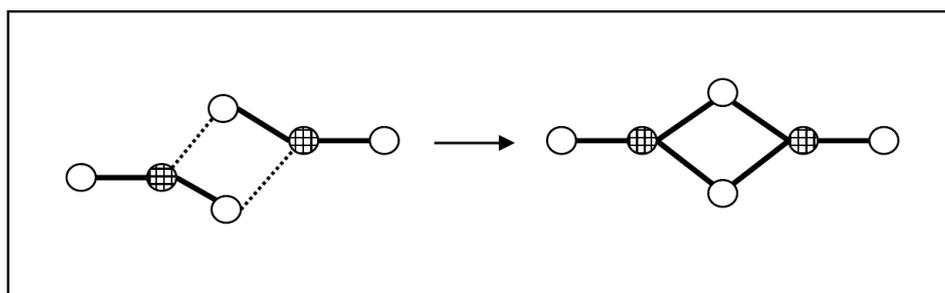
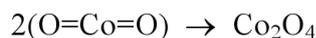
Another set of bands can be observed after deposition only in samples both rich in Co and O₂, which can be seen to grow upon annealing (as the Co₂O₂ is seen to decrease slightly) and to disappear upon UV excitation, to the benefit of the Co₂O₄ absorptions. Note, however, that other species also present slight concomitant population changes. It is characterized by

four bands : two in the region of the O-O and Co=O stretching modes, one in the Co-O region near 400 cm^{-1} and a weaker band in the OCoO bending region below 200 cm^{-1} .

Using $^{18}\text{O}_2$ precursor, all absorptions shift to lower frequencies with variable isotopic effects, according to the nature of the transitions (table 2). In samples containing ($^{16}\text{O}_2+^{18}\text{O}_2$) precursors, the 258 cm^{-1} absorption presents a symmetrical pattern, close to a triplet with a 1/2/1 relative intensity ration between isotopic components (Fig. 3) but containing also two additional much weaker satellites in the vicinity of the absorptions obtained with $^{16}\text{O}_2$ or $^{18}\text{O}_2$ only. In matrices containing a ($^{16}\text{O}_2+^{16}\text{O}^{18}\text{O}+^{18}\text{O}_2$) mixture, this band presents a more complex structure, with a symmetrical triplet of triplet pattern, clearly resolved at 0.05 cm^{-1} resolution, indicative of the formation of nine isotopic species with the scrambled mixture. This rules out any structure with four equivalent oxygen atoms and is consistent with a structure containing two strongly different pairs of equivalent oxygen atoms. In fact, for the next fundamental in the low frequency Co-O region near 540 cm^{-1} , the pattern observed for the $^{16}\text{O}_2+^{18}\text{O}_2$ mixture is that of an asymmetrical triplet, with the central component due to the mixed $\text{Co}_2^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_2$ species shifted towards high energy with respect to the average position between $\text{Co}_2^{16}\text{O}_4$ and $\text{Co}_2^{18}\text{O}_4$ components (Fig. 4). The appearance of a weaker band at lower frequency near 505 cm^{-1} clearly reveals the presence of another, close-lying fundamental in this region, activated when the molecular symmetry is reduced by isotopic substitution. The pattern observed for the 540 cm^{-1} fundamental with the complete ($^{16}\text{O}_2+^{16}\text{O}^{18}\text{O}+^{18}\text{O}_2$) mixture is here an asymmetric triplet of triplet, with an additional weak triplet below, around the $\text{Co}_2^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_2$ species position. Similar situations are also found for the other fundamentals near 700 and 860 cm^{-1} (Fig. 5), the only differences being the positions of the additional absorptions with the $\text{Co}_2^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_2$ species, respectively below and above the $\text{Co}_2^{16}\text{O}_4$ IR-active fundamentals by a few tens of wavenumbers. In summary, evidence is found here for four fundamentals in the low frequency Co-O stretching region between 700 and 500 cm^{-1} and two in the terminal Co=O region near 880 - 860 cm^{-1} , with half this number for the $\text{Co}_2^{16}\text{O}_4$ and $\text{Co}_2^{18}\text{O}_4$ species. These results are fully consistent with a centrosymmetrical structure for Co_2O_4 , compatible with D_{2h} or C_{2h} symmetries.



With D_{2h} symmetry, the 12 vibrations span the representations $3A_g + B_{2g} + 2B_{3g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$, with thus six IR-active vibrations for the symmetrical isotopomers (1), (5), (6) and (9) as sketched on figure 6. In all other isotopomers, the symmetry is reduced and all modes become IR active. Since Co_2O_4 is observed in large yield only when CoO_2 has first been formed, it can be assumed that a major formation channel is through CoO_2 dimerization:



For experiments with the $^{16}\text{O}_2+^{18}\text{O}_2$ mixture, this should lead, in absence of large rearrangement, to isotopomer (4) exclusively. Vibrational analysis and examination of the isotopic effects show that this is indeed the case for the main isotopomer. In these experiments an additional set of bands emerges with roughly twice the intensity as the $\text{Co}_2^{16}\text{O}_4$ and $\text{Co}_2^{18}\text{O}_4$ isotopomers and only minor amounts of the other isotopomer (5) and (6) (see figures 3 to 5 and table 3).

From the position of the additional signal above 872 cm^{-1} in $^{16}\text{OCo}^{16}\text{O}^{18}\text{OCo}^{18}\text{O}$ (4), we can anticipate for the A_g mode an energy of about 880 cm^{-1} . This would explain well the observation of a weak transition near 1730 cm^{-1} as the combination of the terminal $\text{Co}=\text{O}$ $A_g + B_{1u}$ stretching modes, supposing about -10 cm^{-1} anharmonicity, in line with the -11.7 cm^{-1} observed for cobalt dioxide.⁷

A simple harmonic force field calculation with a fixed planar geometry, $F_{\text{Co=O}} = 5.18$ and $F_{\text{CoO}} = 2.83$ mdyn/Å force constants, reproduces the isotopic shifts on the two stretching modes within 0.5 cm^{-1} of the experimental data. The terminal Co=O bond force constant for Co_2O_4 can be compared to the CoO diatomics value ($F_{\text{CoO}} = 5.35$ mdyne/Å), indicating that the bond is probably a little longer than in the diatomic (1.63 Å), while that of the bridging Co-O is higher than in Co_2O_2 (2.44 mdyne/Å), indicating a shorter bond. The Herschbach and Laurie-type empirical rule correlating r_e and F_{CoO} developed for CoO,⁶ would here suggest $r_e(\text{O=Co}) = 1.64 \text{ Å}$ and $r(\text{Co-O}) = 1.75 \text{ Å}$.

Electronic Structure and Formation Pathway of Dicobalt Tetroxide.

Both the electronic structure and formation pathway of the tetroxo-dicobalt species Co_2O_4 molecule are uncertain. Concerning the first point, the two main questions are: is the ground state structure planar as experiments in rare gas matrices suggest? What is the spin multiplicity and nature of the bonding? Concerning the formation pathway is CoO_2 dimerization without activation energy? Is it the only possible pathway?

Experimental results show that formation of the Co_2O_4 molecule is possible by diffusion at low temperature. In this part, we have thus focused our investigation on reaction products accessible readily from the available reagents: Co_2O_2 and after photo excitation, CoO_2 and the theoretically accessible structures for this molecule.

Several structures have been considered and optimised, taking into account all possible spin multiplicities (singlet, triplet, quintet, septet and nonet). For the lowest-lying state of each structure, the calculated geometrical parameters have been reported in Figure 7.

For structure A, the lowest energy corresponds to the septet multiplicity, followed by the quintet, singlet, triplet and nonet states being found 8.6, 12.1, 15.2, and 24.8 kcal/mol above the septet state, respectively. For structure B, the lowest energy is also found for the septet state, while the singlet, quintet, nonet, and triplet states are calculated 0.9, 6.6, 9.9 and 11.1 kcal/mol higher. For structure "C" in Figure 7, the lowest state is quintet. The other multiplicities: triplet, septet, nonet and singlet are respectively at 2.1, 3.0, 4.0 and 4.8 kcal/mol above the quintet state.

In table 4 are reported the vibrational frequencies, IR intensities and ^{18}O isotopic effects calculated for the lowest energy state for each of the A, B or C structures. None of these structure can, however, satisfactorily account for all the additional signals (labelled Y in table 2). Their assignment or identification is thus very uncertain. If structure A could

perhaps be considered for the most intense absorption of set Y (nevertheless with a suspicious underestimation of this O-O stretching mode frequency) and the weaker 414.7 cm^{-1} band, predictions fit best the second most intense, Co=O stretching mode around 917 cm^{-1} . Obviously, identification of the weaker, metastable states(s) Y bands is not possible and remain an open question.

Structure X corresponds to the singlet open-shell ground state (anti-ferromagnetic) within D_{2h} symmetry. The quintet, triplet, septet and nonet ones are calculated to be substantially above the singlet ground state, by 3.3, 4.9, 9.3 and 27.7 kcal/mol, respectively. As reported in Figure 7, we found structure X notably lower in energy relative to the three lowest -lying states in each manifold: structures A, B and C are respectively 19.1, 33.8, and 45.2 kcal/mol higher.

It should be emphasized that theoretical calculations of a singlet open-shell ground state is a difficult task for the monodeterminantal approaches. The strategy to reach such an antiferromagnetic singlet state is as follows:

- 1- In order to estimate the multireference character of the singlet state optimized at the DFT level, a single-point CCSD calculation was performed, based on the DFT-optimized singlet state. It was found that the T1-Diag value (0.09) is three times larger than the threshold value (0.02), indicating a strong multireference character for the singlet state.
- 2- At this stage, we have done four DFT calculations to optimize the unrestricted singlet state within the broken-symmetry formalism using the triplet, quintet, septet, and nonet wavefunctions as the guess function. Such calculations could be undertaken using the stability test of the wave function (stable=opt). The most stable structure over the optimized singlet ones corresponds to the ground open-shell singlet state. Nevertheless, we note that the SB-UDFT study leads to a wave function which is not an eigen function of square spin operator S^2 but a linear combination of pure S^2 eigen functions, with different eigenvalues. Important information about these combinations is given by the $\langle S^2 \rangle$ value and the natural orbital analysis of the SB-UDFT singlet wave function.
- 3- All the calculations converge toward two singlet open-shell structures: the most stable with $\langle S^2 \rangle = 2.32$ and another with $\langle S^2 \rangle = 1.15$ located at 12.5 kcal/mol above the first one. The spin contamination of the singlet ground state, $\langle S^2 \rangle = 2.32$, indicates a strong contamination of the ground state with higher spin-multiplets. Indeed, the natural orbitals analyses shows that there are 40 doubly occupied molecular orbitals and 6

partially occupied MO, namely 1.64, 1.52, 1.16, 0.84, 0.48 and 0.36. That means that the highest ferromagnetic state contaminating the singlet anti-ferromagnetic state is a septet state. The ground singlet state could thus be considered as a linear combination over pure singlet, triplet, quintet, and septet states.

This indicates an elaborate multireference character implying the use of four determinants for a tentative MRCI calculation, a very difficult task, indeed, in the present state of the art, given the size of the system. The broken symmetry wavefunction obtained here has no true physical sense, but can only help in approaching more exact solutions. At this point, the ability to estimate values for observables, here the vibrational properties can give, however, a measure of the predictive value of this approximation.

Table 3 presents a detailed comparison of the vibrational properties (frequencies, intensities and isotopic shifts) observed for the symmetrical form of Co_2O_4 . In general, the agreement presents a mean absolute deviation of about 5%. This cannot be accounted for by anharmonicity, as some modes are calculated within a few wavenumbers, others even a few percent below the experimental values. The two terminal $\text{Co}=\text{O}$ stretching modes are predicted with the correct ordering (the symmetric A_g mode above the antisymmetric B_{1u} one) and spacing (20 cm^{-1} apart). This mode is also predicted with the largest intensity, but the frequency is slightly overestimated (about 7%). The other, Co_2O_2 ring stretching modes are calculated with an agreement within less than ten wavenumbers (practically the neon-argon matrix shift) with the exception of the IR-silent $\nu_2 A_g$ mode, which is calculated some fifteen wavenumbers above the correlating B_{1u} mode, while the position of the band observed with the $^{16}\text{OCo}^{16}\text{O}^{18}\text{OCo}^{18}\text{O}$ (isotopomer 4 in scheme 6 and table 3) indicates that this mode is in fact situated slightly below in energy. In general, the relative IR intensities match qualitatively the intensity ordering and, quantitatively, are on average within 20% of the observed values. One IR-active fundamental is not observed, but it is predicted slightly below the measurement range near 75 cm^{-1} and with a very weak intensity. In conclusion the match can be considered satisfactory and confirms the identification of the observed structure to the open shell singlet state structure X.

Formation Pathways

As shown in ref. 5-9, several potential reactants were experimentally detected in the cryogenic matrices, after deposition or after a first irradiation, among which we point out the main species: O_2 , CoO_2 , acyclic Co_2O_2 and cyclic Co_2O_2 . In this section we attempt to explicit

the most probable pathways leading to the formation of Co_2O_4 in its ground state, X. Four pathways will thus be discussed:

i) Structure C can be formed by addition of O_2 molecule to Co_2O_2 which is $^1\text{A}_g$, parallel to the Co-Co molecular axis. In consequence, this structure should be formed on the triplet surface, relaxing next to the quintet surface. Although the pathway linking this structure to the ground state with an energetic barrier about 28 kcal/mol has been investigated, this structure will not be discussed further because of its high relative energy with respect to the ground state, 45.2 kcal/mol.

ii) $\text{Co}_2\text{O}_2(\text{cyclic}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{A}$

A side-on addition of O_2 to the ground state cyclic structure of Co_2O_2 could lead to the formation of structure A on the triplet surface. After a relaxation to the lowest energy state, septet, this structure can transform to structure B by increasing the angle α , which can be considered as a principal reaction coordinate in this pathway, (figure 7). The energetic barrier in going from A to B is about 29 kcal/mol (figure 8).

(iii) $\text{Co}_2\text{O}_2(\text{acyclic}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{B}$

The structure B could also be directly formed by a lateral addition of O_2 to the non cyclic metastable state of Co_2O_2 , which was experimentally observed.⁹ Varying the coordinate β can lead to structure X in its septet state, Figure 8. We thus think that structure B plays the role of connector between the A and X structures.

(iv) $\text{CoO}_2 + \text{CoO}_2 \rightarrow \text{X}$

The structure X, which could be obtained on the septet surface from B in the second pathway, could also be formed by the dimerization of CoO_2 , but then without energy barrier. The CoO_2 dioxide ground state is $^2\Sigma_g^+$.¹⁹ Thus the dimerization can happen directly on the both singlet and triplet spin surface, as shown in Figure 8, but the dimerization pathway is the most energetically favorable.

Comparison with other dimetal-tetroxide (M_2O_4) systems

It is interesting to compare these results to those obtained previously with other $\text{M} + \text{O}_2$ systems.²⁰⁻²⁵ Although in early studies of main group element reaction with oxygen, oxalate-like structures have been considered,²⁰ these have been overruled by later experimental or theoretical studies²¹⁻²³ concluding to di-bridging structures. These structures are probably more favorable when the M-O bond is strong and polarized. For the different

TM₂O₄ systems studied so far,⁴ one finds from one system to the next evidence either for planar structures of D_{2h} symmetry or else for trans C_{2h} or cis C_{2v} symmetry structures.^{16,24,25} It is thus interesting to consider the possible reasons leading to these structural differences.

Electronic structures of the V₂O₄^{+0/-} species were recently studied in ref. 16 using a high level of theory, namely the multireference averaged coupled-pair functional method (MR-ACPF). Concerning the neutral V₂O₄ oxide, some important results can be summarized as follows:

- 1) The ground state of the neutral V₂O₄ oxide is predicted to be the open shell singlet state ¹A_g within C_{2h} point group, whose wave function is a perfect mixture of two configurations.
- 2) In the trans-conformer manifold (C_{2h} point group), the triplet state, ³B_u, is estimated to be around of 12±5 kJ/mol above the singlet state. This state could be described by a single configuration.

These results provide a nice opportunity to compare the results obtained using the BS-UDFT approach, previously used for Co₂O₄, to those obtained at the MR-ACPF level in order to check its reliability and give clues to explain structural differences. We have thus optimized the trans- and cis-structures (corresponding to the C_{2v} and C_{2h} point groups, respectively) for both singlet and triplet states of V₂O₄ using TPSS/TZVP approach. The singlet state has been studied within the broken-symmetry formalism. It was then found that the singlet state actually corresponds to the V₂O₄ ground electronic state, with a trans-structure (C_{2h} point group), as calculated in ref. 16. For the trans-conformer, the triplet state (³B_u) is found to be in the range of 8-15 kJ/mol above the singlet state. Since such a singlet state is not an eigenfunction of S² operator, we label it as ⁽¹⁾A_g. A natural orbital analysis on the broken-symmetry singlet state points out the presence of 38 doubly occupied molecular orbitals while the 39th and 40th MO are partially occupied with 1.68 and 0.32 e, respectively. This means that the ⁽¹⁾A_g state should be considered as a linear combination of pure singlet and triplet states (¹A_g and ³B_u):

$$\Psi(^{(1)}A_g) = a \cdot \Psi(^1A_g) + b \cdot \Psi(^3B_u) \text{ with } a^2 + b^2 = 1.$$

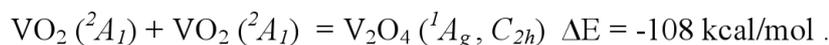
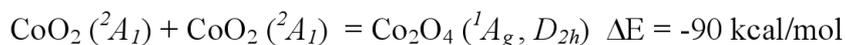
We can easily show that $b^2 = \langle S^2 \rangle / 2$ where the $\langle S^2 \rangle$ is the spin contamination of the ⁽¹⁾A_g state. The total energy of pure singlet state could therefore be estimated as:

$$E(^1A_g) = (E(^{(1)}A_g) - b^2 \cdot E(^3B_u)) / a^2.$$

The singlet-triplet splitting is found to be equal to 8 kJ/mol, if we consider the total energy of ⁽¹⁾A_g state calculated using the TPSS/TZVP model, and 14.6 kJ/mol when we consider the estimated energy of the pure singlet state. We remark that the BS-UDFT singlet-triplet

splitting (8-15 kJ/mol) then agrees well with that estimated at the higher level of theory (12±5 kJ/mol).

Let's now compare the Co₂O₄ oxide with V₂O₄. We recall that, for the former, the ⁽¹⁾A_g state is found to be a linear combination of pure singlet, triplet, quintet and septet states. As suggested by Andrews and co-workers,²⁴ the neutral V₂O₄ oxide is formed by a dimerization process, similar to our finding on the Co₂O₄ oxide. The formation energy calculated using the TPSS/TZVP model is :



Although the two reactions have a nearly similar and large energy, the two biradical products nevertheless have different geometrical structures: planar for Co₂O₄ and trans-structure for V₂O₄. To explain the structural difference, we suggest to consider from an orbital point of view what happens upon dimerization: MO₂(²A₁) + MO₂(²A₁) = M₂O₄ (¹A_g) with M = V or Co. Note that the electronic structure of each dioxide derive from the three HOMO, SOMO and LUMO molecular orbitals. As shown nicely by J. Sauer and coworkers,¹⁶ the weak interaction between the SOMOs of each reactant results in a M₂O₄ biradical, in which an unpaired α-electron is almost localized on one metal center and an unpaired β-electron on the other center. In addition, we have to consider the HOMO-LUMO interaction between two identical units (MO₂) which results to a symmetric double-bridging structure. Setting the MO₂ plane as YOZ plane, our results could be summarized as follows:

- 1- We have a rather small HOMO-LUMO gap in both cases: 2.6 and 1.7 eV for VO₂ and CoO₂, respectively.
- 2- For VO₂, the HOMO is almost entirely localized on the *p* atomic orbital of oxygen in the plane of molecule and the LUMO is essentially characterized by a *d*_{xy} atomic orbital of vanadium. The best overlap between HOMO and LUMO of two VO₂ partners occurs through a lateral interaction, which leads to a trans-structure for V₂O₄ of the C_{2h} symmetry (figure 9).
- 3- For the CoO₂ oxide, the HOMO is almost entirely localized on the cobalt atom on a *d*_{xy} atomic orbital and the LUMO is essentially characterized by a *p* atomic orbital on the oxygen atoms perpendicular on the plane of molecule. The best overlap between HOMO and LUMO of the two CoO₂ reactants occurs when both units are coplanar, leading to a planar structure for Co₂O₄ and a D_{2h} symmetry (figure 9).

Conclusions.

In this paper, we report new experimental and theoretical data on the CoO_2 dimerization and $\text{Co}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ reaction pathways and reaction product as isolated in argon and neon matrices. Experimental data are obtained using IR absorption spectroscopy enable to detect 8 fundamental bands. Vibrational analysis based on isotopic effects reveals unambiguously a centrosymmetrical dibridging structure with two pairs of equivalent O atoms.

Calculations are presented using the TPSS/TZVP and BS-UDFT approach to investigate the electronic and geometrical structure. The predicted ground state is an open shell singlet state with a D_{2h} geometrical structure. The method is used to predict observable spectroscopic properties in good agreement with observation. These DFT-based calculations are then used to provide a realistic proposal for the reaction pathway. The CoO_2 dimerization reaction is found to proceed spontaneously at 9K in the dark and is calculated without energy barrier and exothermic by 90 kcal/mol. It is thus shown to be the main formation pathway under these conditions.

The same computational methods are applied to V_2O_4 for comparison and the structural difference between the two oxides is thought to arise from the differences in HOMO-LUMO symmetries and interaction between two MO_2 subunits, a concept which should be tested on other systems in the future.

Acknowledgements.

We thank Danielle Carrère for her careful assistance in preparing the experiments. This work was supported by C.N.R.S. Grant UMR 7075 and Plan Pluri-Formation of the University Pierre et Marie.

References.

- 1- King, S.; Hyunh, K.; Tannenbaum, R. *J. Phys. Chem.B* **2003**, *107*, 12097.
- 2- Xiu, F.; Li, F.X.; Armentrout, P.B., *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*,064304.
- 3- Calatayud, M.; Andrès, J.; Beltran, A. *J. Phys. Chem.A* **2001**, *105*, 9760.
- 4- Gong, Y.; Zhou, M.; Andrews, L. *Chem. Rev.* **2009**,*109*,6765.

- 5- Chertihin, G. V. ; Citra, A. ; Andrews, L. ; Bauschlicher, C. W. Jr. *J. Phys. Chem.A* **1997**, *101*, 8793.
- 6- Danset, D. ; Manceron L. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11324.
- 7- Danset, D. ; Alikhani, M.E. ; Manceron L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 97.
- 8- Danset, D. ; Alikhani, M.E. ; Manceron L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 105.
- 9- Danset, D. ; Manceron, L. *Phys. Chem. Chem.Phys.*, **2005**, *7*, 583.
- 10- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; G. E. Scuseria, M. A. R.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 2003, Revision B.02*; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA **2003**.
- 11- Schaefer, A. ; Huber C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, 1994 **100**, 5829.
- 12- Himmel, H.J.; Hübner, O.; Bischoff, F.; Klopper, W.; Manceron, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006 **8**, 2000.
- 13- Staemmler, V.; Reinhardt, P.; Allouti, F.; Alikhani, M.E. *Chem. Phys.*, **2008**, *349*, 83.
- 14- Polo, V.; Kraka, E. ; Cremer, D. *Mol. Phys.*, **2002**, *100*, 1771.
- 15- Ovchinnikov, A.A.; Labanowski, J.K. *Phys. Rev. A*, **1996**, *53*, 3946.
- 16- Pykavy, M. ; Van Wüllen, C. ; Sauer, J., *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 9,4207.
- 17- Ciofini, I.; Daul, C.A. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *238-239*, 187.
- 18- Lee T. ; Taylor, P. *Int. J. Quant. Chem.*, **1989**, *23*, 199.
- 19- Van Zee, R. J. ; Hamrick, Y. M. ; Li, S. ; Weltner, W. Jr., *J. Phys.Chem* **1992**, *96*,7247
- 20- Kelsall, B.; Carlson, K. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 951.
- 21- Nemukhin, A.V., *Theochem.* **1994**, *315*, 225.
- 22- Archibong, E.F.; St-Amant, A. *J. Phys. Chem.A* **1998**, *102*, 6877.
- 23- Mehner, T. ; Göcke, H.J. ; Schunck, S. ; Schnöckel, H., *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1990**, *580*, 121.

- 24- Chertihin, G. V. ; Bare, W. D. ; Andrews, L. *J. Phys. Chem.A* **1997**, *101*, 5090.
- 25- Gong, Y.; Zhang, Q.Q.; Zhou, M.F. *J. Phys. Chem.A* **2007**, *111*, 3534.
- 26- Ould Souvi, S; Berkaïne, N.; Manceron, L.; Alikhani, M. E. *Phys. Chem. Chem.Phys.*, **2009**, *11*, 9831.

Table 1. Frequencies (cm^{-1}) for CO_2O_4 absorptions in Argon and Neon Matrix. Relative Intensities are in parenthesis.

CO_2O_4	$^{16}\text{O}_2$		$^{18}\text{O}_2$		$\Delta\nu$
	Ar	Ne	Ar	Ne	
	1729.5 (0.017)		1659.8		-69.7
	859.6 (1)	868.6	824.4	833.1	-35.5
	693.9 (0.27)	702.3	664.1	672.6	-29.8
	540.0 (0.11)	543.5	512.2	515.8	-27.8
	257.7 (0.32)	261.6	247.3	251.2	-10.4
	103.0 (0.04)	n.o.	97.5	n.o.	-5.5

Table 2. Frequencies (cm⁻¹) for Co₂O₄ absorptions in solid argon. Relative Intensities are in parenthesis.

Species / Mode (approx. description)	Co + ¹⁶ O ₂	Co + ¹⁸ O ₂	Co + ¹⁶ O ₂ / ¹⁸ O ₂ ^{a,b}	Co + ¹⁶ O ₂ / ¹⁶ O ¹⁸ O/ ¹⁸ O ₂ ^a
X- Co ₂ O ₄ (combination)	1729.5	1659.8		
Y/ O-O st.	1042.9	985.5	1040.3, 987	1040, 1014, 987
Y/ Co=O st.	917.0	875.0	-	-
X- Co ₂ O ₄ (Co=O st.)	859.6	824.4	871.0, 858.5, 833.3, 826.1	872.7, 871.0, 869.3, 859.0, 858.5, 834.7, 833.3, 831.9, 826.1, 825.2
X- Co ₂ O ₄ (O-Co-O st.)	693.9	664.1	691.4, 660.7	693.6, 693.2, 691.4, 689.X, 689.Y, 664.4, 661.9, 660.7, 659.9, 658.5
X- Co ₂ O ₄ (O-Co-O st.)	540.0	512.2	536.3, 531.7, <i>515.8</i> , 505.3	536.3, 538.1, 533.2, 531.7, 530.2, 515.8, 514.0, 505.7, 505.3, 504.8
Y/ Co-O st.	414.7	395.2	-	-
X- O-Co(O) ₂ Co-O bend.	257.7	247.3	257.3, 252.6, 247.8	257.5, 257.3, 252.8, 252.4, 247.8, 247.6
Y/O-Co-O bend.	179.5	171.2	-	-
X- O-Co(O) ₂ Co-O bend.	103.0	97.5	Broad, unresolved	Broad, unresolved

a- additional signals not seen with either Co + ¹⁶O₂ or ¹⁸O₂.

b- In italics : minor isotopic satellites.

Table 3. Comparison of experimental (argon, 9K) and calculated (DFT, see text) harmonic frequencies (cm⁻¹) for the nine isotopomers of Co₂O₄ (X).

Co ₂ O ₄ isotopomers	(1)		(2)		(3)		(4)		(5)		(6)		(7)		(8)		(9)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
A _g (ν ₁)	≈880 ^a	945.0	872.7	937.4	-	944.1	871.1(0.38)	936.6(0.38)	-	943.2	-	908.3	-	906.9	869.3	935.9	≈845 ^a	905.6
B _{1u} (ν ₇)	859.6(1) ^b	924.2(1) ^b [172] ^c	834.6	894.1	859.0	923.9	833.3(1)	893.4(1)	858.6	923.7	826.1	885.2	825.2	885.2	831.9	892.8	824.4	884.8
A _g (ν ₂)	-	710.4	-	708.0	-	701.4	660.7(0.13)	699.7(0.1)	-	674.6	-	705.6	-	698.0	-	672.6	-	670.6
B _{2u} (ν ₉)	693.9(0.27)	686.0(0.28)	693.7	686.0	693.5	662.0	691.4(0.21)	661.5(0.28)	664.6	655.8	693.5	685.9	689.8	661.0	664.4	655.8	664.1	655.8
B _{1u} (ν ₈)	540.1(0.11)	545.5(0.14)	538.1	544.1	533.2	539.5	531.6(0.18)	538.3(0.1)	515.8	520.2	536.2	542.6	530.2	537.3	513.9	518.8	512.2	517.4
B _{3g} (ν ₅)	-	530.5	-	530.2	505.6	514.2	505.2(0.05)	513.7(0.03)	-	511.2	-	530.0	504.7	513.1	-	510.9	-	510.7
B _{3u} (ν ₁₁)	257.7(0.32)	236.6(0.18)	252.3	236.3	257.3	232.2	252.6(0.59)	231.9(0.25)	247.8	227.7	257.3	236.1	247.6	231.6	252.8	227.4	247.3	227.0
A _g (ν ₃)	-	209.8	-	208.5	-	209.2	-	207.9(0)	-	208.7	-	207.2	-	206.6	-	207.4	-	206.1
B _{2g} (ν ₆)	-	160.7	-	158.9	-	160.7	-	158.9(0)	-	160.7	-	157.1	-	157.1	-	158.9	-	157.1
B _{3u} (ν ₁₂)	103.0(0.04)	91.4(0.04)	-	89.3	-	91.0	≈100	88.9(0.04)	-	90.5	-	87.3	-	86.9	-	88.5	97.5	86.5
B _{3g} (ν ₄)	-	76.3	-	76.3	-	75.7	-	75.2(0.01)	-	75.1	-	74.5	-	73.9	-	74.6	-	73.3
B _{2u} (ν ₁₀)	N.O.	72.8(0.05)	-	72.8	-	72.7	-	70.6(0.06)	-	72.5	-	69.4	-	69.2	-	70.4	-	69.1

(1) $^{16}\text{O}^{16}\text{C}^{16}\text{O}_2^{16}\text{O}$, (2) $^{16}\text{O}^{16}\text{C}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$, (3) $^{16}\text{O}^{16}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, (4) $^{16}\text{O}^{16}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, (5) $^{16}\text{O}^{18}\text{C}^{16}\text{O}_2^{16}\text{O}$, (6) $^{18}\text{O}^{16}\text{C}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$, (7) $^{18}\text{O}^{16}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, (8) $^{16}\text{O}^{18}\text{C}^{18}\text{O}_2^{18}\text{O}$, (9) $^{18}\text{O}^{18}\text{C}^{18}\text{O}_2^{18}\text{O}$.

a- estimated from combination mode.

b- in parenthesis, relative intensities with respect to the strongest mode.

c- in brackets, absolute intensity in Km/mole.

In bold : *ungerade* IR-active modes, as labelled for the symmetrical species.

Table 4. Calculated Frequencies (cm^{-1}), ^{16}O - ^{18}O isotopic shifts and relative IR intensities for low-lying CO_2O_4 A, B and C states (see text).

<i>A</i>				<i>B</i>				<i>C</i>			
Mode	Frequencies	^{18}O Shift	Rel. Int	Mode	Frequencies	^{18}O Shifts	Rel. Int	Mode	Frequencies	^{18}O Shifts	Rel. Int
<i>B</i> ₁	87.6	-2.2	0.01	<i>A</i> "	71.2	4.0	0.00	<i>B</i> ₁	149.3	7.7	0.04
<i>B</i> ₂	161.5	-6.1	0.00	<i>A</i> '	72.1	3.6	0.01	<i>B</i> ₂	219.7	5.9	0.10
<i>A</i> ₂	164.4	-9.4	0.00	<i>A</i> "	106.7	2.8	0.05	<i>A</i> ₁	241.0	10.7	0.07
<i>B</i> ₁	242.5	-9.1	0.14	<i>A</i> '	122.5	3.4	0.06	<i>A</i> ₂	315.3	17.3	0.00
<i>A</i> ₁	282.1	-6.2	0.03	<i>A</i> "	172.0	6.6	0.11	<i>B</i> ₂	342.7	14.4	0.40
<i>A</i> ₁	445.1	23.3	0.14	<i>A</i> '	173.8	2.6	0.02	<i>A</i> ₁	386.8	19.4	0.00
<i>B</i> ₂	466.5	20.0	0.03	<i>A</i> '	505.8	26.2	0.04	<i>A</i> ₁	395.1	3.1	0.00
<i>A</i> ₁	514.3	14.3	0.05	<i>A</i> '	545.8	26.1	0.02	<i>A</i> ₂	424.1	17.2	0.00
<i>B</i> ₂	518.8	26.8	0.01	<i>A</i> '	572.5	28.4	0.10	<i>B</i> ₂	488.9	27.7	0.00
<i>B</i> ₂	719.6	31.1	0.14	<i>A</i> '	770.3	32.3	0.09	<i>B</i> ₁	621.0	28.0	0.62
<i>A</i> ₁	725.5	37.4	0.02	<i>A</i> '	872.4	37.2	0.28	<i>A</i> ₁	712.4	35.5	0.16
<i>A</i> ₁	1023.9	57.3	1.00	<i>A</i> '	1018.7	56.1	1.00	<i>A</i> ₁	950.1	54.2	1.00

Figure Captions.

Figure 1. Infrared spectra in the 900-200 cm^{-1} region for reaction of matrix-isolated cobalt oxide species, as seen after initial formation of Co co-deposited with 1% $^{16}\text{O}_2$ in argon at 9K.

(a) Deposition, (b) Broadband UV photolysis, (c) Annealing to 30K. * Designates Co_2O_2 absorptions.

Figure 2. Concentration study for Co_2O_4 formation. Infrared spectra in the 600 – 440 cm^{-1} range for different Co/ O_2 /Ar molar ratios. Co/ O_2 /Ar = 0.3/40/1000 (a), 2./20/1000 (b), 2.5/5/1000 (c), 2.5/20/1000 (d).

Figure 3. Isotopic study for the Co_2O_4 258 cm^{-1} fundamental using different isotopic precursors. The bottom traces correspond to spectra obtained with natural or pure ^{18}O -labelled oxygen only, overlapped for convenience.

Figure 4. Isotopic study for the Co_2O_4 540 cm^{-1} fundamental region using different isotopic precursors.

Figure 5. Isotopic study for the Co_2O_4 860 cm^{-1} fundamental region using different isotopic precursors. The bottom traces correspond to spectra obtained with natural or pure ^{18}O -labelled oxygen only, overlapped for convenience. * Designates Co^{18}O_4 absorption

Figure 6. The various isotopomers of Co_2O_4 , as numbered in table 2. (o) = ^{16}O , (●) = ^{18}O , (⊕) = Co.

Figure 7 : Optimized geometrical parameters of some of the lowest lying states for possible $\text{Co}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ or $\text{CoO}_2 + \text{CoO}_2$ reaction products. Distances are given in Å and angles in degrees.

Figure 8 : Suggested reaction pathways for the formation of the singlet state of Co_2O_4 .

(i) Co_2O_2 (cyclic: 1A_g) + $\text{O}_2 \rightarrow$ structure C.

Figure 9 : HOMO-LUMO interactions in symmetric biradicals formed upon dimerization of VO_2 and CoO_2 units.

Figure 1

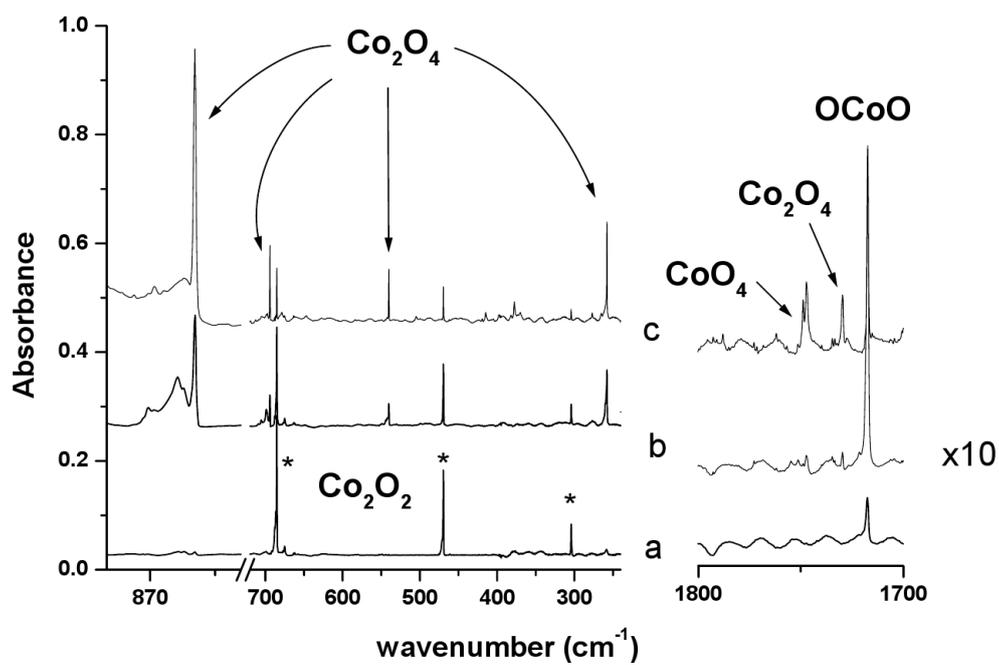


Figure 2

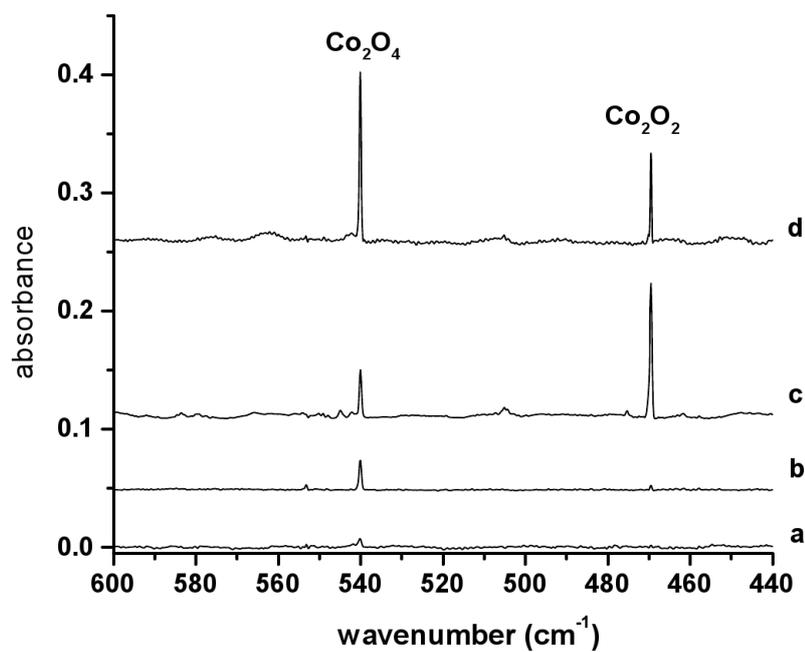


Figure 3

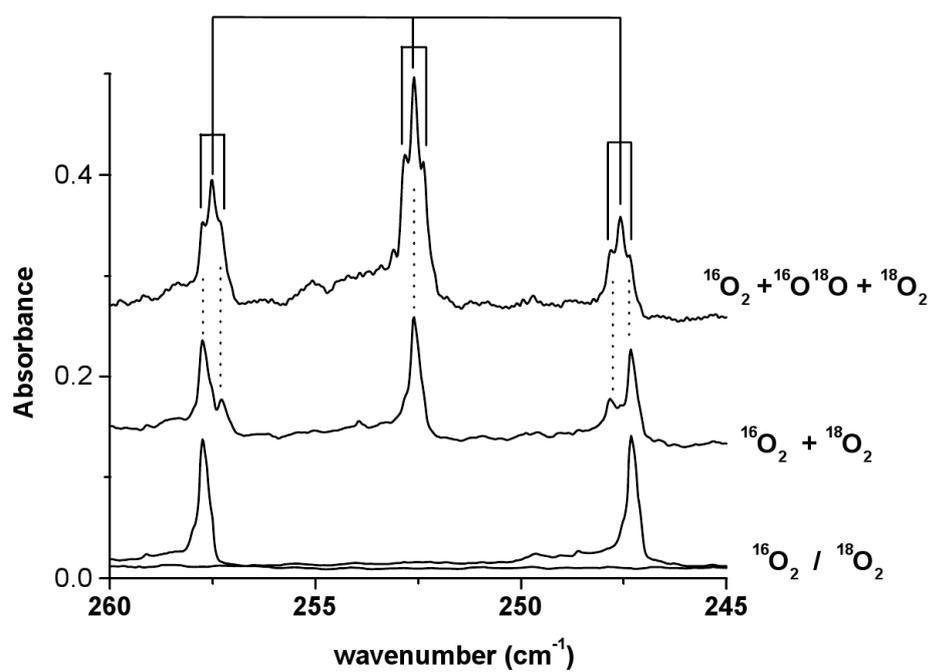


Figure 4

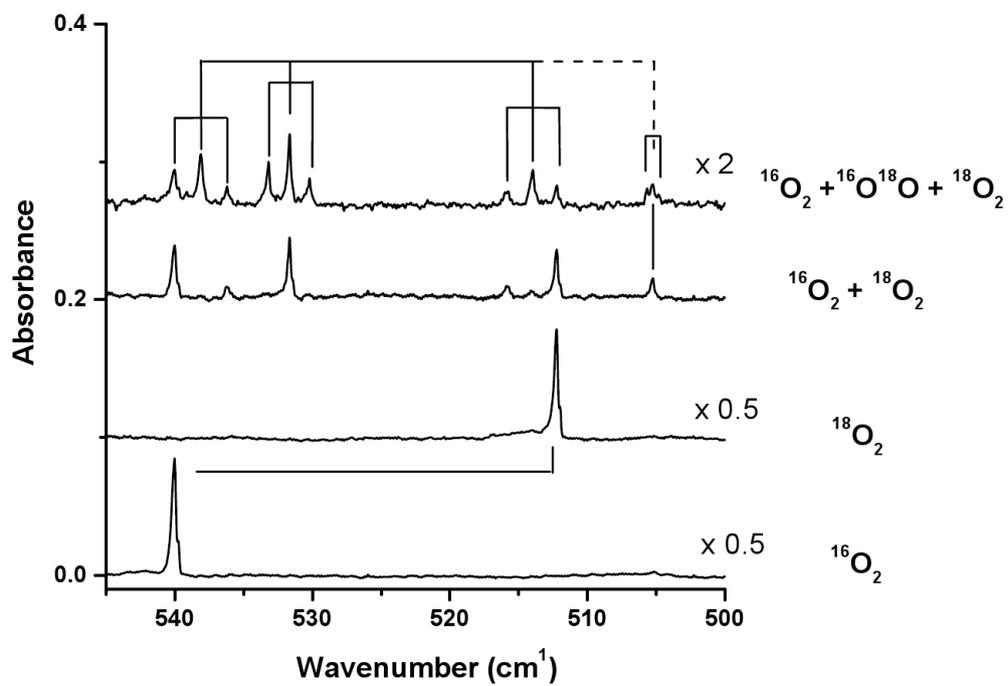


Figure 5

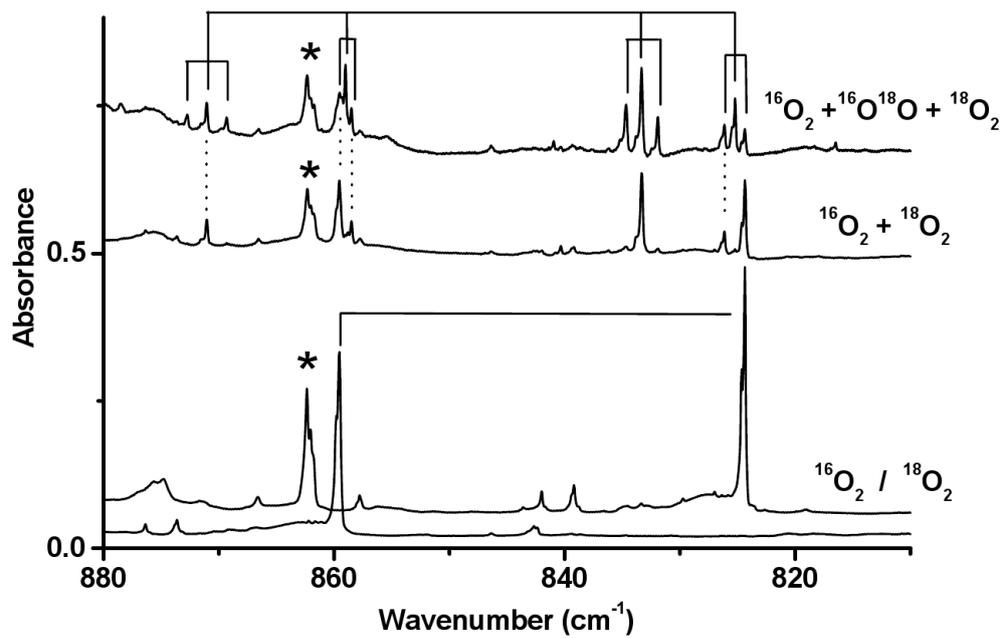


Figure 6

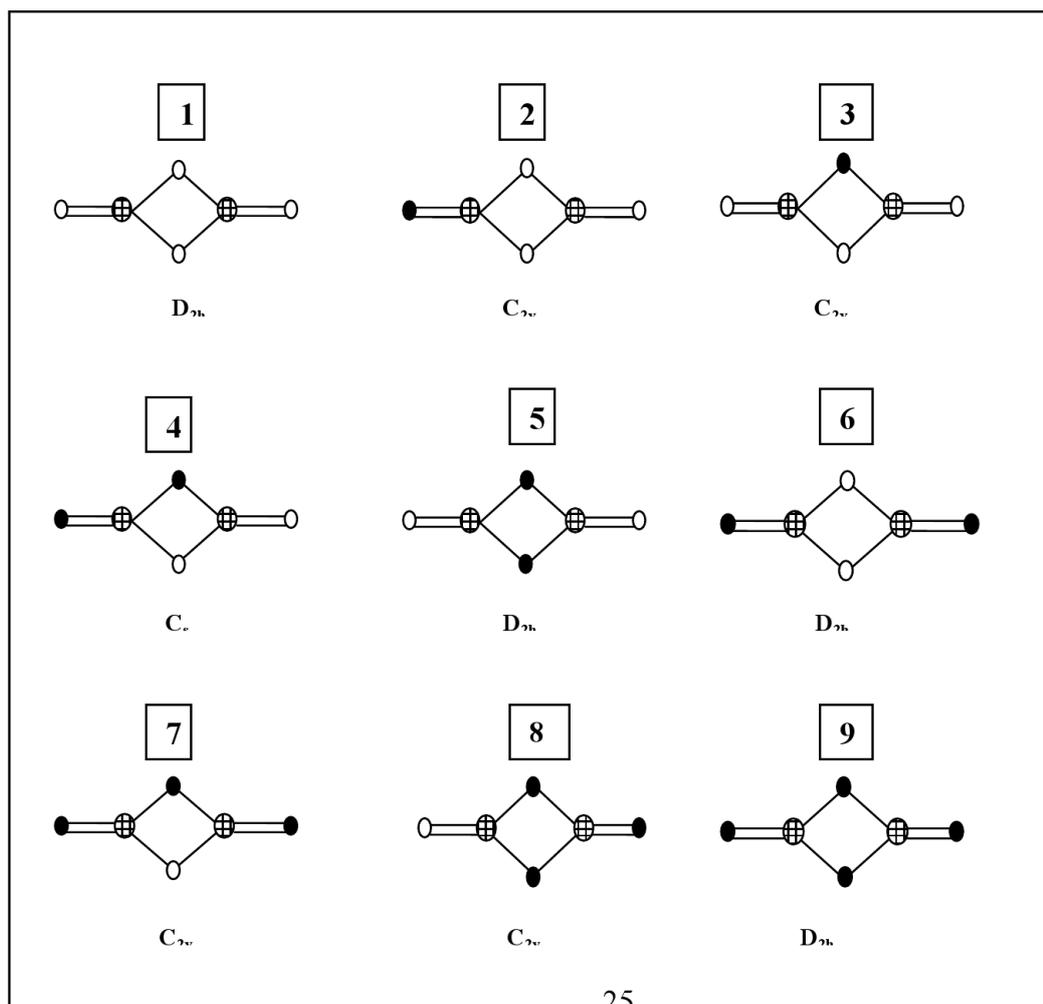


Figure 7

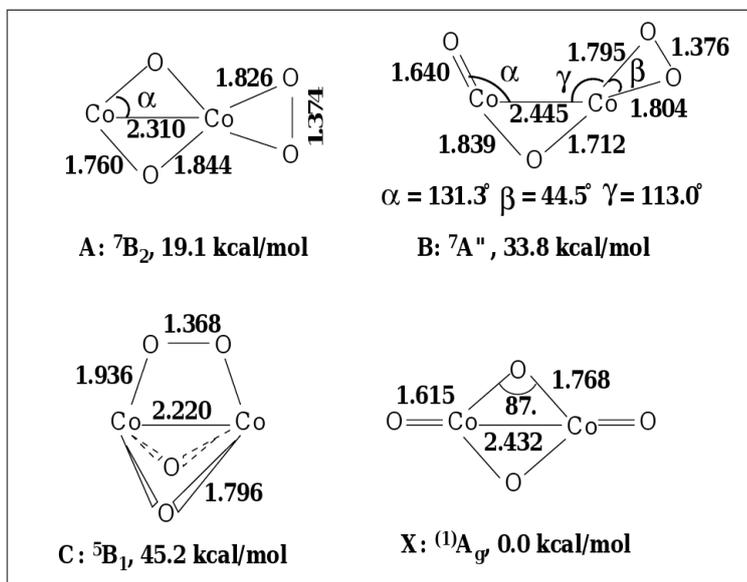


Figure 8

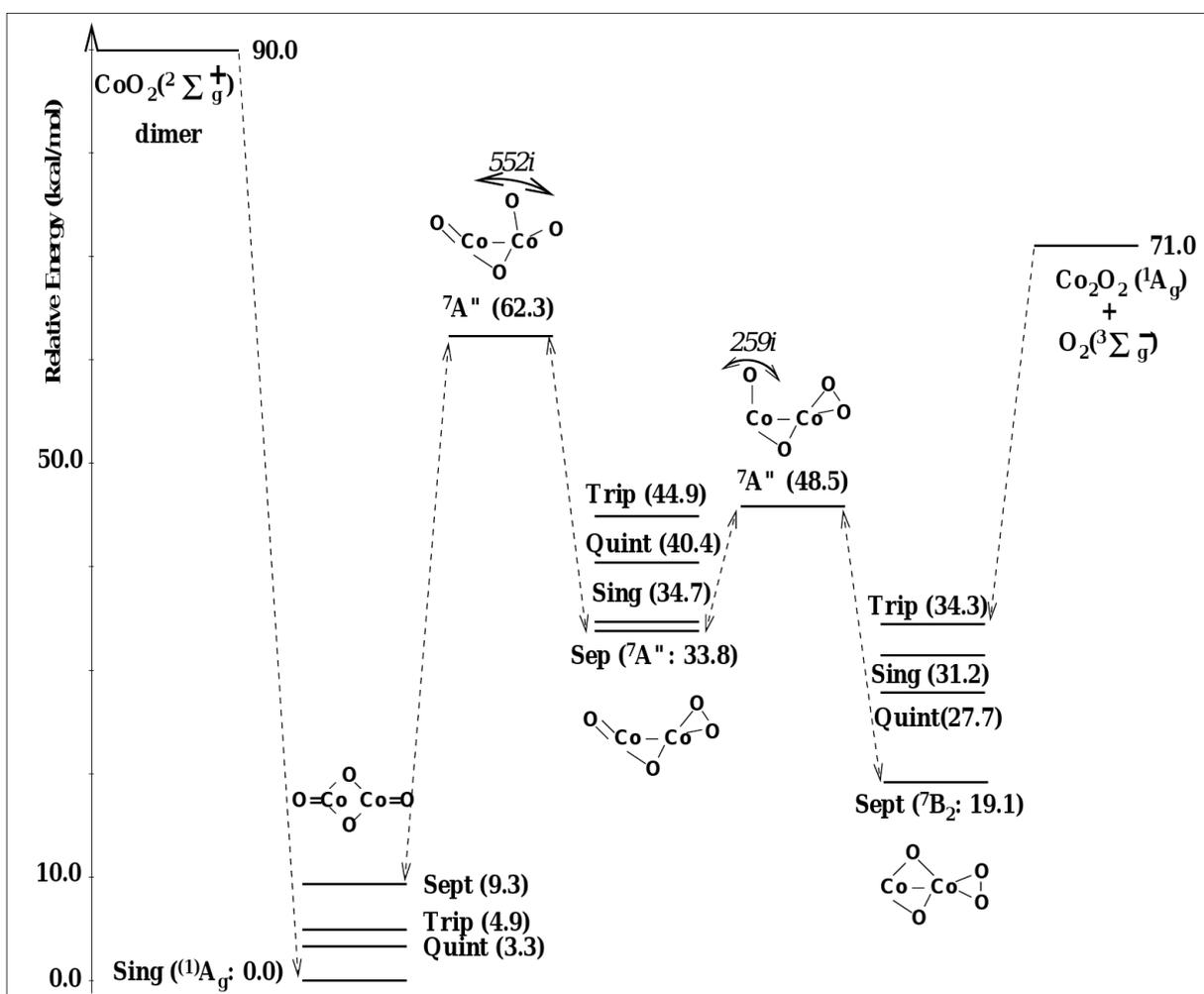
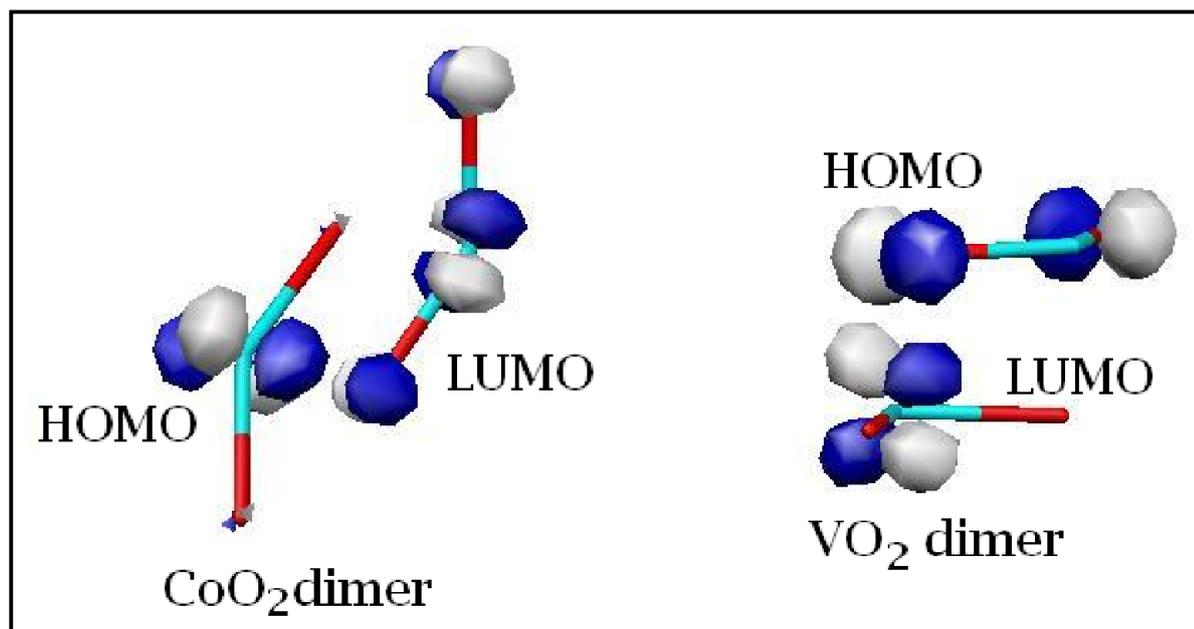


Figure 9



Références

- R1) C. Koukounas, S. Kardahaskis, A. Mavridis, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 074327
R2) S. Kardahaskis, C. Koukounas, A. Mavridis, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 04306
R3) H-J. Himmel, O. Hübner, W. Klopper, L. Manceron, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2799
R4) H-J. Himmel, O. Hübner, F. A. Bischoff, W. Klopper, L. Manceron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2000
R5) L. Jiang, Q. Xu, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 5636
R6) X. Jin, L. Jiang, Q. Xu, M. Zhou, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 12585
R7) Q. Xu, L. Jiang, N. Tsumori, *Angew. Chem.* **2005**, 44, 4338
R8) L. Jiang, Q. Xu, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 124317
R9) Q. Xu, L. Jiang, N. Tsumori, *Angew. Chem.* **2005**, 44, 4338
R10) A. Martín Pendás, E. Francisco, M.A. Blanco, *Chem. Phys. Letters*, **2008**, 454, 96
R11) S. King, K. Hyunh, R. Tannenbaum, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 12097
R12) F. Xiu, F.X. Li, P.B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 064304
R13) M. Calatayud, J. Andrés, A. Beltran, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9760
R14) D. Danset, L. Manceron, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 11324
R15) D. Danset, M.E. Alikhani, L. Manceron, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 97
R16) D. Danset, M.E. Alikhani, L. Manceron, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 105
R17) D. Danset, L. Manceron, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 583
R18) V. Staemmler, P. Reinhardt, F. Allouti, M. E. Alikhani, *Chem. Phys.*, **2008**, 349, 83
R19) Y. Gong, M. Zhou, L. Andrews, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6765.
R20) G. V. Chertihin, A. Citra, L. Andrews, C. W. Jr. Bauschlicher, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8793
R21) B. Kelsall, K. Carlson, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 951
R22) A.V. Nemukhin, *Theochem.* **1994**, 315, 225
R23) E.F. Archibong, A. St-Amant, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 6877
R24) T. Mehner, H.J. Göcke, S. Schunck, H. Schnöckel, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1990**, 580, 121
R25) G. V. Chertihin, W. D. Bare, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5090
R26) Y. Gong, Q.Q. Zhang, M.F. Zhou, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 3534
R27) M. Pykavy, C. Van Wüllen, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 94207

Quatrième partie :
Espèces
cationiques
et
DFT

Chapitre VIII : Structure électronique et processus d'isomérisation des oxydes monométalliques cationiques hydratés : étude combinée expérimentale et théorique

VIII-1 Introduction

Les oxydes de métaux de transition interviennent dans différentes réactions d'oxydation allant de la synthèse classique (par exemple, CrO_3 ou permanganate), de la biochimie (le fer-oxo dans la famille des enzymes du cytochrome P450, par exemple) à l'industrie chimique (par exemple, V_2O_5 dans la synthèse de l'acide sulfurique). Par conséquent, l'étude des petites espèces modèles de métal-oxo a eçu une grande attention en phase gazeuse [R1-R3] et dans le contexte du modèle pour la catalyse [R4-R6]. Néanmoins, l'étude en phase gaz ne pouvant rendre compte des effets de solvatation, l'agrégation et de contre-ions, il est donc pertinent d'aborder la stabilité de métal-oxo en présence d'eau, c'est-à-dire la stabilité des espèces métal-oxyde hydratés $(\text{H}_2\text{O})_n \text{MO}^q$ par rapport à celle d'isomères dihydroxo $(\text{H}_2\text{O})_{n-1} \text{M}(\text{OH})_2^q$. Dans le cas de l'oxyde de fer, par exemple, le cation FeO^+ est capable d'activer une grande variété de substances organiques et inorganiques, [R7-R11] tandis que l'espèce hydratée, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, est beaucoup moins réactive, par exemple dans l'oxydation de l'éthane par N_2O [R12].

En raison de l'intérêt particulier de fer dans la catalyse d'oxydation, il existe déjà des données sur les isomères $(\text{H}_2\text{O})_n \text{MO}^q$ et $(\text{H}_2\text{O})_{n-1} \text{M}(\text{OH})_2^q$ pour $\text{M} = \text{Fe}$. Pour le monocation, avec $n=1$ et $q=1$, la préférence de la structure dihydroxyde sur l'oxyde hydraté a été établie par l'expérience [R13-R16] et il a été prédit que l'isomère $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ serait plus

stable que la forme $(\text{H}_2\text{O})\text{FeO}^+$ par 0.57 eV [R17]. Une préférence similaire a été trouvée pour $M = V$ [R18,R19]. Toutefois, il est intéressant de noter que la situation est inversée pour les espèces dicationiques, où $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ est calculé moins stable que $(\text{H}_2\text{O})\text{FeO}^{2+}$ par 0,13 eV [R20]. La même chose reste valide pour les dihydroxydes de fer de haut degré d'oxydation (IV) $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ qui, grâce à leur première couche d'hydratation complète, se transforment facilement en leur isomère plus stable (de 0.4 eV) $[\text{Fe}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ [R21].

Ces différences laissent supposer que la stabilité des espèces oxo-hydratées par rapport aux dihydroxydes pourrait être en corrélation avec l'état d'oxydation du métal. Par ailleurs, il a été mis en évidence que les oxydes cationiques des premiers métaux de transition (Sc, Ti, V) sont trop stables pour réagir exothermiquement avec des oléfines, alors que ceux des oxydes de Mn-Ni sont caractérisés par de bien plus petites énergies de dissociation et, par conséquent, capable de donner naissance à des réactions exothermiques [R22-R24].

Afin d'élucider la différence entre les oxo et hydrates cationiques, nous nous sommes proposés d'élaborer une étude à la fois expérimentale et théorique sur les trois métaux de transition Fe, Co et Ni. On rappelle que les dihydroxydes cationiques de Co et Ni ont déjà fait l'objet d'une publication [R25] dans la littérature, mais leurs potentiels d'isomérisation restent encore à étudier.

VIII-2 Résultats expérimentaux

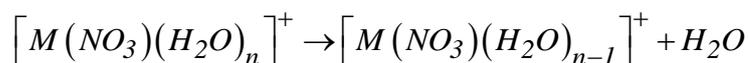
Le travail expérimental a été effectué dans l'équipe de Dr. Detlef Schröder (*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague*).

Afin de compléter le travail déjà publié sur les oxydes cationiques hydratés de fer [R13, R15-R19], nous avons entrepris l'étude des oxydes cationiques hydratés de Co et Ni, pour lesquels l'état d'oxydation (III) est moins favorable.

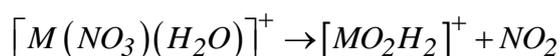
Les ions $[\text{CoO}_2\text{H}_2]^+$ et $[\text{NiO}_2\text{H}_2]^+$ ont été générés par ionisation électronébulisation (ElectroSpray Ionization : ESI) de solutions aqueuses de nitrates de métal (II) dans des conditions d'ionisation élevées (c'est à dire tensions coniques) conduisant à la désolvatation et la dissociation partielle des ions solvatés $[\text{M}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 3,4$) formés initialement.

Sans vouloir rentrer dans les détails de ces processus et pour être bref, on doit souligner deux étapes importantes de la production de $[\text{CoO}_2\text{H}_2]^+$ et $[\text{NiO}_2\text{H}_2]^+$:

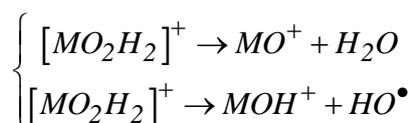
- les ions évoluent dans un enchaînement de processus désolvatation :



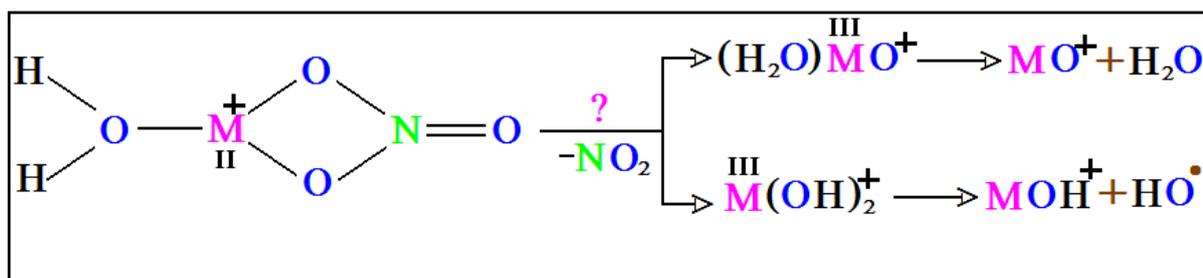
- suivie d'une réaction d'oxydo-réduction pour $n = 1$, au cours de laquelle l'état d'oxydation du métal change de M(II) à M(III), tandis que le nitrate est réduit en un radical NO_2 :



Ces réactions se produisent avec des rendements tout à fait suffisants pour des expériences de spectrométrie de masse. Afin d'obtenir des informations structurales sur ces ions, la sélection par masse de $[MO_2H_2]^+$ est ensuite effectuée par une dissociation induite par collision (Collision-Induced Dissociation CID), où les ions parents sélectionnés perdent une molécule d'eau ou un radical hydroxyde :



Le schéma suivant résume l'ensemble de ces réactions :



La *Figure 26* montre les rendements en fonction de l'énergie fragment-ion pour MO^+ et MOH^+ au cours de l'expérience CID :

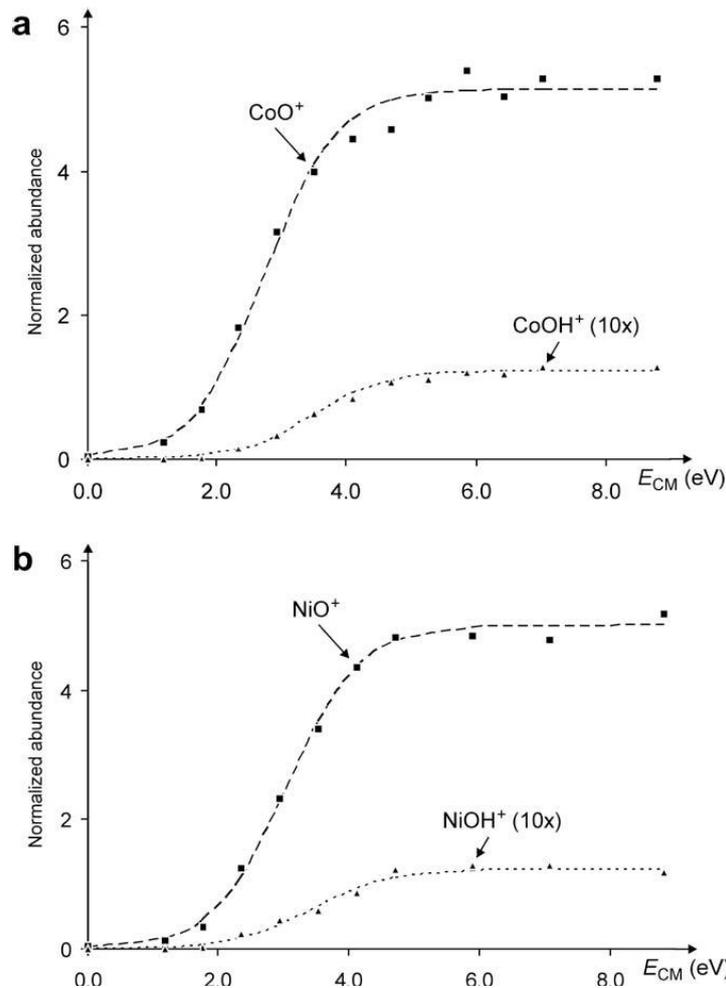


Figure 26: Rendements normalisés des fragments MO^+ (perte de H_2O , symbolisé par ■) et MOH^+ (perte de HO^\bullet , symbolisé par ▲) pour $M = Co$ (figure a) et $M = Ni$ (figure b).

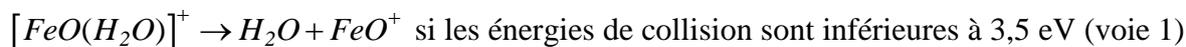
L'analyse énergétique montre que l'énergie de seuil de formation de chaque espèce est:

- $E(CoO^+) = (1,7 \pm 0,2)$ eV et $E(CoOH^+) = (2,4 \pm 0,3)$ eV
- $E(NiO^+) = (2,0 \pm 0,2)$ eV et $E(NiOH^+) = (2,3 \pm 0,3)$ eV

On constate que pour les deux métaux, la formation des oxydes MO^+ est de plus petit seuil énergétique que celle des hydroxydes MOH^+ . En d'autres termes, les ions $[MO_2H_2]^+$ formés au cours de l'expérience ESI correspondent plutôt aux oxydes hydratés $(H_2O)MO^+$ qu'aux dihydroxydes $M(OH)_2^+$ pour les deux cas ($M = Co$ et Ni) et pour tous les domaines énergétiques.

Ce résultat est en nette opposition avec le cas de fer, où les ions $[FeO_2H_2]^+$ formés au cours de l'expérience ESI correspondent aux espèces dihydroxydes $Fe(OH)_2^+$, énergétiquement plus stable que les oxydes hydratés $(H_2O)FeO^+$ pour de grandes énergies de collision et inversement correspondant aux $(H_2O)FeO^+$ pour les petites énergies de collision

[R8, R15]. La formation de $\text{FeOH}^+ + \text{HO}^\bullet$ étant plus favorable que celle de $\text{FeO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ pour de grandes énergies de collision nous laisse suggérer que la préférence de la première voie (formation de $\text{H}_2\text{O} + \text{FeO}^+$) se produit sous contrôle cinétique.



Cependant, nous devons noter que cette interprétation n'est pas sans ambiguïté, car l'expérience en spectrométrie de masse ne donne pas une explication claire quant à la compétition entre l'évolution thermodynamique et le contrôle cinétique et ne renseigne pas, non plus, sur l'effet d'isomérisation $M(\text{OH})_2^+ \leftrightarrow (\text{H}_2\text{O})\text{MO}^+$. En revanche, une étude théorique peut apporter des éléments d'analyse complémentaire à l'investigation expérimentale.

VIII-3 Résultats théoriques

Comme les systèmes en question sont des composés mono métalliques, les fonctionnelles hybrides sont les mieux appropriées pour les caractériser et étudier les mécanismes réactionnels. [R17, R26]

Nous avons réalisé tous nos calculs à l'aide de la fonctionnelle hybride populaire B3LYP en combinaison avec une base atomique de qualité triple- ζ (notée comme TZVP dans le code gaussian03). La nature de chaque géométrie optimisée (minimum ou point-selle) a été regardée sur le calcul des fréquences vibrationnelles : minimum (sans fréquence imaginaire), état de transition (une fréquence imaginaire). L'énergie relative de chaque structure a été corrigée pour l'énergie de point zéro. En revanche, les réactifs et les produits ont été étudiés avec plusieurs fonctionnelles, ainsi qu'avec la méthode CCSD(T) et plusieurs bases atomiques. Les charges nettes portées par chaque atome ainsi que les densités de spin atomique ont été obtenues par l'approche orbitale NPA (Natural Population Analysis) et l'approche topologique AIM (Atoms In Molecules).

VIII-3-a) Les minima: structures et énergies

Les résultats énergétiques obtenus au niveau B3LYP/TZVP, en fonction de la multiplicité de chaque espèce, sont représentés sur la figure *Figure 27*.

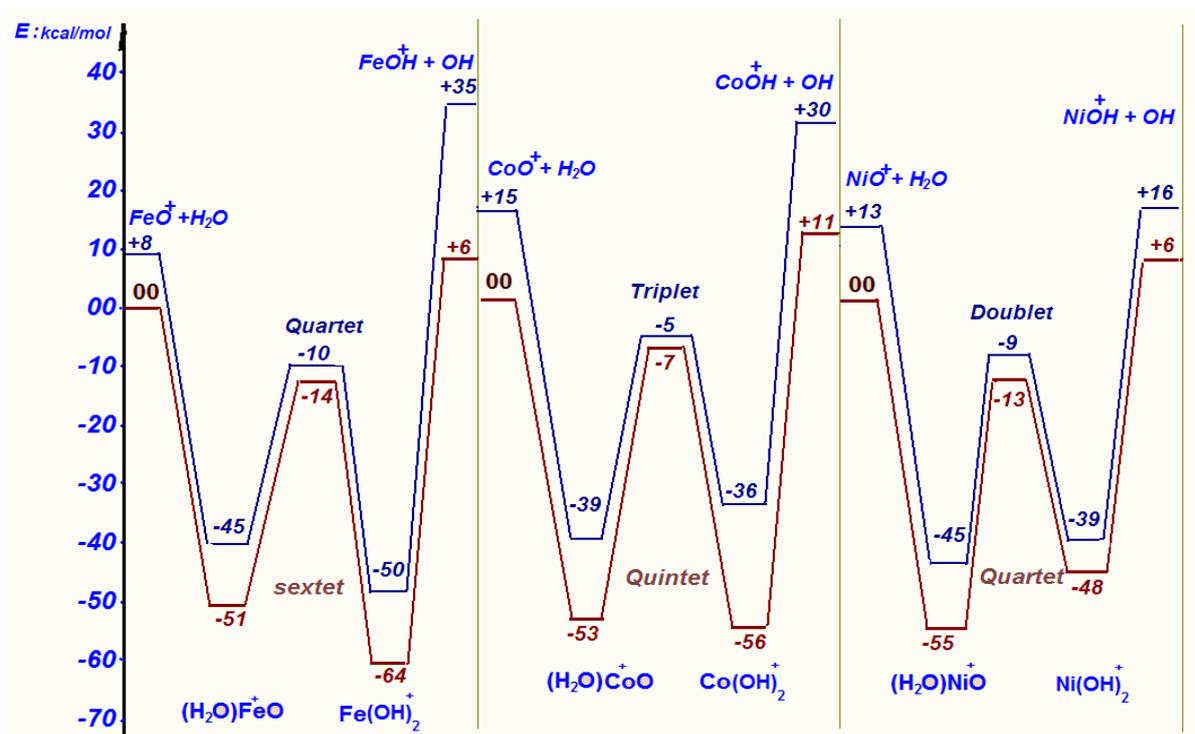


Figure 27: Energie relatives (en kcal/mol) des différentes espèces par rapport à $MO^+ + H_2O$. Pour chaque composé, deux états de spin ont été considérés. (B3LYP/TZVP)

Pour les trois métaux de transition, les géométries génériques de deux isomères, $(H_2O)MO^+$ et $M(OH)_2^+$, ainsi que la structure de transition entre ces deux isomères sont illustrées sur la Figure 28.

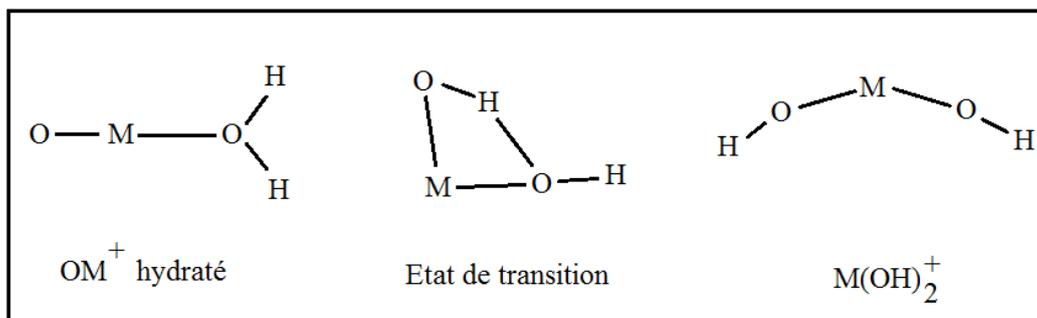
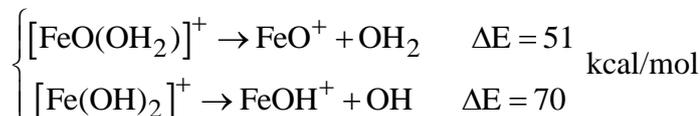


Figure 28: Structure générique de deux isomères, $(H_2O)MO^+$ et $M(OH)_2^+$, et leurs TS.

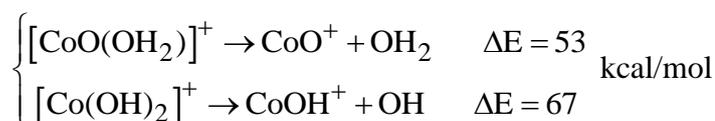
Nous constatons que les surfaces fondamentales sont de multiplicités hautes pour tous les composés, soit : sextet pour le fer, quintet pour le cobalt et le quartet pour le nickel. Concernant la stabilité relative entre deux structures (dihydroxyde et oxyde hydraté), les calculs révèlent une tendance claire qui peut être attribuée à une déstabilisation des isomères dihydroxo pour les derniers métaux de transition 3d. Plus précisément, $[Fe(OH)_2]^+$ est le minimum global du $[MO_2H_2]^+$ avec $M = Fe$, soit 0,65 eV plus stable que l'isomère $(H_2O)FeO^+$, alors que cet écart diminue à 0,21 eV pour $M = Co$, et une inversion des stabilités

relatives se produit pour $[\text{Ni}(\text{OH})_2]^+$, qui est de 0,20 eV moins stable que le minimum global de $(\text{H}_2\text{O})\text{NiO}$.

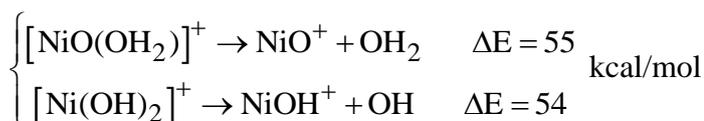
- $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ est plus stable que $[\text{FeO}(\text{OH}_2)]^+$ de 13 kcal/mol



- $[\text{Co}(\text{OH})_2]^+$ est plus stable que $[\text{CoO}(\text{OH}_2)]^+$ de 3 kcal/mol presque isoénergétique



- $[\text{Ni}(\text{OH})_2]^+$ est moins stable que $[\text{NiO}(\text{OH}_2)]^+$ de 7 kcal/mol



Cette tendance peut être expliquée fonction de deux énergies :

- les énergies de la réaction $(\text{H}_2\text{O})\text{MO}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{MO}^+$ ne montrent qu'une légère augmentation dans la série, soit 2,10 eV pour $M = \text{Fe}$, 2,20 eV pour $M = \text{Co}$, et 2,28 eV pour $M = \text{Ni}$;
- alors que la stabilité relative de l'isomère $[\text{M}(\text{OH})_2]^+$ par rapport au fragments $\text{H}_2\text{O} + \text{MO}^+$ décroît de 2,75 eV pour $M = \text{Fe}$ à 2,41 eV pour $M = \text{Co}$ et à seulement 2,08 eV pour $M = \text{Ni}$.

Finalement, ce travail nous a permis de suggérer une nouvelle donnée thermodynamique pour la réaction $\text{MOH}^+ + \text{HO}^\square \rightarrow \text{MO}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

La différence d'énergie entre les réactifs et les produits (notée ΔE) calculée avec plusieurs fonctionnelles et la méthode CCSD(T) en utilisant plusieurs bases atomiques, ainsi que l'énergie de dissociation de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{HO}^\square$ sont reportées dans le *Tableau 14*. Les données expérimentales y figurent aussi.

Nous constatons que B3LYP sous-estime l'énergie H---OH de 0,2 eV. De même, pour les dissociations conduisant aux cations MO⁺ et MOH⁺, les différences énergétiques (ΔE dans le tableau IV-1-1) sont sous-estimées par B3LYP (ou les fonctionnelles hybrides). Alors que les fonctionnelles pures, d'ailleurs comme la méthode CCSD(T), surestiment cette différence énergétique mais, dans tous les cas, cette erreur est sensiblement corrigée lorsque une base atomique de plus en plus large est utilisée.

Le cas Ni est particulièrement remarquable, car la valeur expérimentale acceptée dans la littérature [R28] n'est pas en accord avec nos meilleures estimations théoriques. En revanche, si on calculait à partir de différences entre les seuils d'apparition, obtenus dans nos expériences, on mettrait alors en accord la théorie et l'expérience. Ceci implique, en tout cas, une nouvelle inspection de la thermochimie de NiOH⁺, comme l'a proposé un article récent [R29].

<i>Méthode</i>	$\Delta E(eV)$			$D_e(H---OH)(kcal/mol)$
	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>H₂O</i>
Exp Mass Spec.	0,40	0,70	0,30	
Exp Thermo.	0,65	0,88	1,03	
Exp. à 0K				118,1±0,3
CCSD(T)/TZVP	0,46	0,77	0,56	118
CCSD(T)/Roos Augmented Triple Z ANO	0,42	0,75	0,41	125(D ₀ =117)
	0,15	0,42	0,18	121
B3LYP/TZVP	0,24	0,51	0,31	123
B3LYP/6-311++G(2df,2pd)	0,16	0,40	0,20	121(D ₀ =113)
PBE0/ Def2-TZVP	0,80	1,02	0,74	
BLYP/TZVP	0,86	1,06	0,77	
BPW91/TZVP	0,61	0,88	0,55	120(D ₀ =112)
TPSSTPSS/TZVP				

Tableau 14: Effets des méthodes et des bases sur l'énergie de réaction

VIII-3-b) L'analyse de population

Le changement significatif dans le bilan énergétique de Fe à Ni peut être attribué à la stabilité du degré d'oxydation (III) de ces métaux. Dans les structures dihydroxydes, le métal doit faire face à deux ligands hydroxo et une charge positive, qui devient de plus en plus défavorables de côté *3d* métaux. Alors que le métal présente également l'état d'oxydation M(III) dans (H₂O)MO⁺, la liaison métal-oxo a un recouvrement défavorable pour les métaux

de transition $3d$, entraînant une situation pour la liaison MO^+ qui peut être décrit comme $M^{2+}-O^\bullet$ [R27] comparable à $HO-M^{3+}-OH$ dans les cations des métaux-dihydroxo.

	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	
AIM	<i>densité de spin</i>			
	ρ_O	1,04	1,21	1,36
	ρ_{H_2O}	$\leq 0,06$	$\leq 0,06$	$\leq 0,06$
	$\Sigma\rho_{OH}$	0,92	1,00	1,16
NBO	<i>Charges partiel des métaux</i>			
	H_2OMO^+	1,48	1,36	1,24
	$M(OH)_2^+$	1,84	1,72	1,54

Tableau 15: Densités de spin (électron) (selon AIM) et charges métalliques (selon NBO) (Structures B3LYP/TZVP).

Conformément à cette vision simpliste de la liaison, le spin porté par l'atome d'oxygène dans l'isomère $(H_2O)MO^+$ augmente, selon l'analyse AIM, de 1,04, 1,21 à 1,36 pour $M = Fe, Co$ et Ni , respectivement ; tandis que la densité de spin sur le ligand H_2O est faible, avec un maximum de 0,06 dans $(H_2O)FeO^+$. En outre, ρ_O est toujours supérieure à la somme de la densité de spin sur les deux atomes d'oxygène des ligands hydroxo dans l'isomère $[M(OH)_2]^+$, $\Sigma\rho_{OH} = 0.92, 1.00, 1.16$ pour $M = Fe-Ni$. En plus, les charges partielles calculées des centres métalliques (selon l'analyse NBO) sont significativement plus faibles dans l'isomère $(H_2O)MO^+$ (1,48, 1,36, et 1,24 pour $M=Fe-Ni$) que dans les cations dihydroxyde, soit 1,84, 1,72, et 1,54, respectivement. Nous notons également que la baisse des charges positives des métaux reflètent l'augmentation d'électrophilicité de Fe à Ni . D'autre part, en comparaison avec un cation isolé ou coordiné, la présence d'un oxo-ligand attracteur d'électron dans $(H_2O)MO^+$ ajoute un caractère dipolaire à l'unité MO entraînant ainsi l'augmentation de la charge positive du métal et, par conséquent, l'augmentation de l'énergie d'hydratation : par exemple $D_e(H_2O-FeOH^+) = 2,33$ eV [R17] et $D_e(H_2O-FeO^+) = 2,10$ eV, qui sont largement plus grandes que $D_e(H_2O-Fe^+) = 1,33$ eV [R28].

Article 4:

*Hydrated metal oxyde
versus
dihydroxide structures
of $[MO_2H_2]^+$ cations
with $M = Fe, Co$ and Ni*



Hydrated metal-oxide versus dihydroxide structures of $[\text{MO}_2\text{H}_2]^+$ cations with $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co},$ and Ni

Detlef Schröder^{a,*}, Sidi Ould Souvi^b, Esmail Alikhani^b

^aInstitute of Organic Chemistry and Biochemistry, Flemingovo nám. 2, 16610 Prague, Czech Republic

^bLaboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité, UMR 7075 CNRS/UPMC, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu 75252, Paris Cedex 05, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 November 2008

In final form 8 January 2009

Available online 20 January 2009

ABSTRACT

The formal metal(III) cations $[\text{CoO}_2\text{H}_2]^+$ and $[\text{NiO}_2\text{H}_2]^+$ can be generated by electrospray ionization of aqueous solutions of the corresponding metal(II) nitrates. In contrast to $\text{M}=\text{Fe}$, the fragmentations of $[\text{CoO}_2\text{H}_2]^+$ and $[\text{NiO}_2\text{H}_2]^+$ imply that the hydrated metal-oxide cations, $(\text{H}_2\text{O})\text{MO}^+$, are more favorable compared to the dihydroxo isomers $\text{M}(\text{OH})_2^+$ than for $\text{M}=\text{Fe}$. The experimental data are corroborated by density functional calculations of the $[\text{MO}_2\text{H}_2]^+$ surfaces for $\text{M}=\text{Fe}-\text{Ni}$, which predict $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ to be more stable than $(\text{H}_2\text{O})\text{FeO}^+$, whereas the opposite applies for $\text{M}=\text{Ni}$ and both isomers are energetically close for $\text{M}=\text{Co}$.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Transition-metal oxides mediate various oxidation reactions ranging from classical synthesis (e.g. CrO_3 or permanganate) via biochemistry (e.g. cytochrome P 450) to chemical industry (e.g. V_2O_5 in the synthesis of sulfuric acid). Accordingly, model studies of small metal-oxo species in the gas phase have received large attention in general [1–3] and particularly in the context of model studies for catalysis [4–6]. Such gas-phase studies are, however, very much idealized and do not account for effects of solvation, aggregation, counterions, etc. A pertinent question in this context is the stability of metal-oxo units in the presence of water, i.e. the stability of the hydrated metal-oxide species $(\text{H}_2\text{O})_n\text{MO}^q$ in comparison to the dihydroxo isomers $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{M}(\text{OH})_2^q$. In the case of iron-oxide, for example, the bare cation FeO^+ is capable to activate a wide variety of organic and inorganic substrates, whereas the ‘hydrated form’, which actually corresponds to $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, is much less reactive and even the sink in the catalytic gas-phase oxidation of ethane by N_2O [7]. Due to the particular relevance of iron in oxidation catalysis, there already exists some data about $(\text{H}_2\text{O})_n\text{MO}^q$ and $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{M}(\text{OH})_2^q$ isomers for $\text{M}=\text{Fe}$. For the monocation with $n, q = 1$, preference of the dihydroxide structure is implied by experiment [8–11] as well as earlier calculations employing density functional theory, which predict $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ to be 0.57 eV more stable than isomeric $(\text{H}_2\text{O})\text{FeO}^+$ [12]; a similar preference has been found for $\text{M}=\text{V}$ [13,14]. However, the situation is reverse for the dicationic species in that $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ is 0.13 eV less stable than the solvated dication $(\text{H}_2\text{O})\text{FeO}^{2+}$ [15]. The same applies for the high-valent iron(IV) dihydroxide $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ with com-

plete first hydration shell which, according to theory, easily interconverts into the ca. 0.4 eV energetically more stable iron(IV)-oxo species $[\text{Fe}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ [16]. These differences suggest that the stability of the hydrated oxo-species versus the dihydroxides might correlate with the oxidation state of the metal. For $\text{M}=\text{Co}$ and Ni , the cationic dihydroxides already have been theoretically studied [17], whereas the potential isomerism has not been addressed so far. Given that the formal oxidation state $\text{M}(\text{III})$ is much less favored for cobalt and nickel as compared to iron (as well as vanadium), it hence evolves the question about the stabilities of the isomers for these two late 3d transition metals.

2. Methods

The measurements were performed using a VG Bio-Q mass spectrometer which consists of an electrospray ionization (ESI) source combined with a tandem mass spectrometer of QHQ configuration (Q stands for quadrupole and H for hexapole) [18]. In the present experiments, mmolar solutions of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ or $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ in distilled water were introduced through a fused-silica capillary to the ESI source via a syringe pump (5 $\mu\text{l}/\text{min}$). Nitrogen was used as nebulizing and drying gas at a source temperature of 120 °C. For collision-induced dissociation (CID), the ions of interest were mass-selected using Q1, interacted with xenon as a collision gas in the hexapole H under single-collision conditions (typically 2×10^{-4} mbar) at variable collision energies ($E_{\text{lab}} = 0-15$ eV), while scanning Q2 to monitor the ionic products.

As pointed out previously, the VG Bio-Q does not allow to directly extract quantitative threshold information from CID experiments due to several limitations of the commercial instrument [18]. To a first approximation, however, the energy dependences of the product distributions in the CID spectra can be

* Corresponding author. Fax: +420 220 183 462.

E-mail address: detlef.schroeder@uochb.cas.cz (D. Schröder).

approximated by sigmoid functions which allow to extract some semi-quantitative information about the energetics of the ions examined [19]. Specifically, the energy dependence of the CID fragments can be reproduced by functions of the type $I_i(E_{CM}) = (BR_i / (1 + e^{(E_{1/2} - E_{CM})/b}))$ using a least-square criterion; for the parent ion M, the relation is: $I_M(E_{CM}) = [1 - \sum(BR_i / (1 + e^{(E_{1/2} - E_{CM})/b}))]$. Here, BR_i stands for the branching ratio of a particular product ion ($\sum BR_i = 1$), $E_{1/2}$ is the energy at which the sigmoid function has reached half of its maximum, E_{CM} is the collision energy in the center-of-mass frame ($E_{CM} = z \cdot m_T / (m_T + m_i) \cdot E_{lab}$, where z is the ion's charge, m_T and m_i stand for the masses of the collision gas and the ion, respectively), and b (in eV^{-1}) describes the rise of the sigmoid curve and thus the phenomenological energy dependence. In consecutive dissociations, all higher-order product ions are added to the intensity of the primary fragment. Further, non-negligible ion decay at $E_{lab} = 0$ eV as well as the fraction of non-fragmenting parent ions under single-collision conditions are acknowledged by means of appropriate scaling and normalization procedures and the kinetic energy width of the incident beam (FWHM = 1.1 eV in E_{lab}) is unconvoluted from the data. Phenomenological appearance energies (AEs) are then derived from linear extrapolations of the rise of the sigmoid curves at $E_{1/2}$ to the base line. This empirical, yet physically reasonable approach is able to reproduce the measured ion yields quite well. While it is obvious that the term $E_{1/2}$ does not correspond to the intrinsic energetic threshold of the fragmentation of interest, earlier work has demonstrated that this approach provides a quantitative frame for the energy demands of fragmentations of ions generated via electrospray ionization [20].

The calculations were performed using the density functional method B3LYP [21] in conjunction with the triple zeta basis (TZVP) set of Ahlrichs and coworkers [22] as all implemented in the GAUSSIAN 03 suite (REVISION D.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA, 2004). For all optimized structures, frequency analyses at the same level of theory were performed in order to assign them as genuine minima or transition structures as well as to calculate zero-point vibrational energies which are included in the relative energies (E_{rel}) at 0 K given below. The energetics of the exit channels $MO^+ + H_2O$ and $MOH^+ + HO^$, respectively, were additionally probed by CCSD(T) single-point calculations with the TZVP basis sets as well as the augmented TZVP ANO basis sets due to Roos et al. [23]. The topological analysis of the electron density has been done within Bader's quantum theory of atoms-in-molecules (AIM) [24] using the program EXTREME which is part of the AIMPAC suite of programs [25].

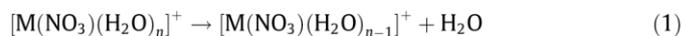
3. Results and discussion

While for the early 3d-transition metals up to $M=Fe$ it is settled reasonably well that the dihydroxide cations $M(OH)_2^+$ are energetically preferred over the corresponding hydrated oxides $(H_2O)MO^+$ [8–14], this conclusion is not obvious for the late transition metals, for which the oxidation state M(III) is less favorable. To this end, we first address the experimental studies of $[CoO_2H_2]^+$ and $[NiO_2H_2]^+$ which stimulated the theoretical studies described next and finally compare the findings with thermochemical data available in the literature in order to resolve or accentuate possible inconsistencies.

3.1. Experimental results

The title ions $[CoO_2H_2]^+$ and $[NiO_2H_2]^+$ can be generated by electrospray ionization (ESI) of aqueous solutions of the corresponding metal(II) nitrates under enforced ionization conditions (i.e. elevated cone voltages [26]) which lead to the desolvation and partial

dissociation of the solvated ions $[M(NO_3)(H_2O)_n]^+$ ($n = 3, 4$) formed initially. While the details of these processes will be described elsewhere, in brief, the ions evolve in a sequence of desolvation processes (reaction 1) followed by a redox reaction for $n=1$ in which the formal oxidation state of the metal is changed from M(II) to M(III) while the nitrate is reduced to a NO_2 radical (reaction 2); for earlier examples of such redox-reactions involving nitrate ligands, see Refs. [27–32].



The sequence of reactions (1) and (2) thus allows the generation of $[CoO_2H_2]^+$ as well as $[NiO_2H_2]^+$ cations in yields fully sufficient for further mass spectrometric experiments. In order to possibly achieve insight into the ion structures, the mass-selected $[MO_2H_2]^+$ were investigated by collision-induced dissociation (CID) experiments.

Fig. 1 shows the energy-dependent fragment-ion yields for MO^+ and MOH^+ upon CID of the mass-selected $[MO_2H_2]^+$ ions for $M=Co$ and Ni which leads to losses of neutral water (reaction 3) and a hydroxy radical (reaction 4), respectively.

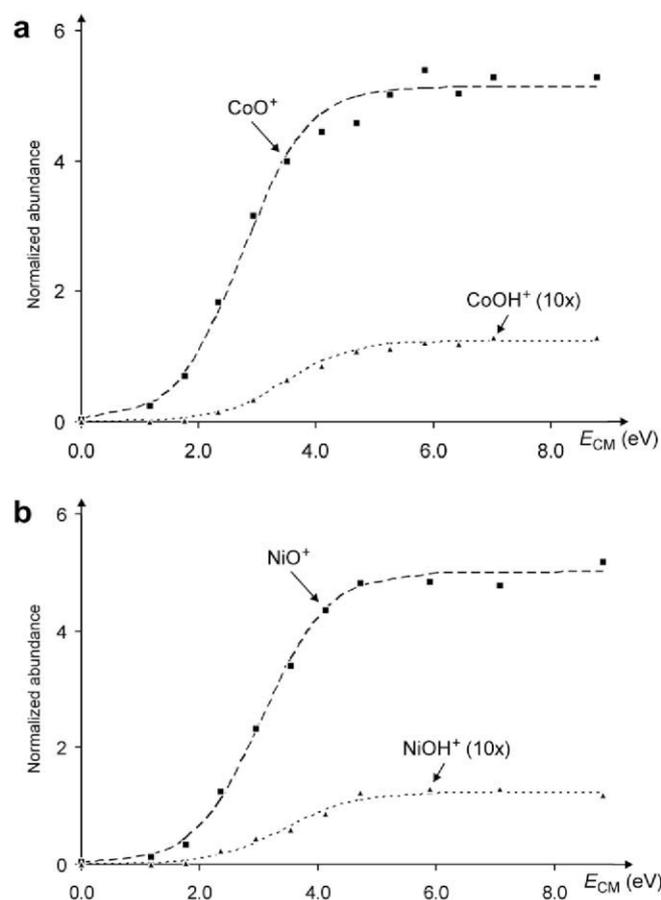


Fig. 1. (a) Normalized yields of the fragment ions CoO^+ (loss of water, symbol ■) and $CoOH^+$ (loss of $HO^$, symbol ▲) upon CID of mass-selected $[CoO_2H_2]^+$ as a function of the collision energy given in the center-of-mass frame. (b) Normalized yields of the fragment ions NiO^+ (loss of water, symbol ■) and $NiOH^+$ (loss of $HO^$, symbol ▲) upon CID of mass-selected $[NiO_2H_2]^+$ as a function of the collision energy given in the center-of-mass frame. The lines show the corresponding fits of the ion intensities using sigmoid functions; see experimental details. The remaining fraction up to $\sum_{ions} = 100$ corresponds to the parent ion (not shown).

Analysis of the threshold behavior provides apparent thresholds of $AE(\text{CoO}^+) = (1.7 \pm 0.2)$ eV and $AE(\text{CoOH}^+) = (2.4 \pm 0.3)$ eV from Fig. 1a as well as $AE(\text{NiO}^+) = (2.0 \pm 0.2)$ eV and $AE(\text{NiOH}^+) = (2.3 \pm 0.3)$ eV from Fig. 1b. Binding energies of about 2 eV for the water ligand are within the ballpark of expected binding energies of a water ligand attached to a metal cation with an electron-withdrawing ligand [13,15,33]. Formation of MO^+ as the ionic fragment of lowest threshold is hence in accordance with expectation. Further note that reaction (3) provides gas-phase routes for the generation of the metal-oxide cations CoO^+ and NiO^+ which have been shown to be capable of activating small alkanes [1–3]. In marked contrast to the data for the corresponding iron species, however, the MOH^+ channel remains quite weak throughout the entire range of collision-energies studied, whereas formation FeOH^+ largely predominates a higher collision energies in the case of the $[\text{FeO}_2\text{H}_2]^+$ cation [8,10]. As the formation of $\text{FeOH}^+ + \text{HO}^\cdot$ is energetically more demanding than $\text{FeO}^+ + \text{H}_2\text{O}$, the preference of the former pathway at elevated collision energies points to kinetic control. Based upon the experimental data, the dihydroxide structure has hence been assigned to be preferred for the $[\text{FeO}_2\text{H}_2]^+$ cation as also predicted by theory [12].

In turn, the very same line of reasoning implies that the data shown in Fig. 1 reveal a preference of the hydrated oxides for $\text{M}=\text{Co}$ and Ni . Only by means of experiment, such a question is difficult to address, however, because the competition of thermodynamic and kinetic control cannot be resolved easily. Specifically, the strong preference of reaction (3) over reaction (4) may affect the appearance energy of the latter, less intense channel by a competitive kinetic shift [34–36]. Assuming similar, loose transition structures for both dissociations, we estimate the magnitude of the kinetic shift of the MOH^+ channels in Fig. 1 as about ± 0.1 eV, thus being within the experimental uncertainty of the derived AEs. The effects of the isomerization between the $\text{M}(\text{OH})_2^+$ and $(\text{H}_2\text{O})\text{MO}^+$, however, are neglected in this simplistic approach. Accordingly, a theoretical survey of the $[\text{MO}_2\text{H}_2]^+$ monocations was initiated.

3.2. Theoretical findings

The energetics resulting from the B3LYP calculations are summarized in Table 1, in which also the previously studied system with $\text{M}=\text{Fe}$ is included for comparison. At first, it is pointed out that for all systems under study, the electronic ground states have

Table 1
Calculated energetics (in eV)^a of the $[\text{MO}_2\text{H}_2]^+$ systems (B3LYP data) and for $\text{M}=\text{Fe}$, Co , and Ni .

Species	E_{rel}			
	State ^b	$\text{M}=\text{Fe}^c$	$\text{M}=\text{Co}$	$\text{M}=\text{Ni}$
$\text{MO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	HS	2.75	2.41	2.28
	LS	3.10	3.07	2.82
$(\text{H}_2\text{O})\text{MO}^+$	HS	0.65	0.21	0.00
	LS	0.88	0.82	0.42
TS	HS	2.09	2.06	1.65
	LS	2.31	2.16	3.86
$\text{M}(\text{OH})_2^+$	HS	0.00	0.00	0.20
	LS	0.60	0.83	0.60
$\text{MOH}^+ + \text{HO}^\cdot$	HS	2.90	2.83	2.46
	LS	4.16	3.61	2.88
$\text{OM}(\text{H})(\text{OH})^+$	HS	4.14	3.91	3.52
	LS	3.49	3.71	3.54

^a Given for 0 K, thus including zero-point energies, relative to the most stable species set to $E_{\text{rel}} = 0$.

^b LS and HS refer to low- and high-spin situations, i.e. quartet/sextet for $\text{M}=\text{Fe}$, triplet/quintet for $\text{M}=\text{Co}$, and doublet/quartet for $\text{M}=\text{Ni}$.

^c The present data for the iron system agree well with the previous energetics also obtained using density functional methods [12].

high-spin (HS) configurations, that is sextets for $\text{M}=\text{Fe}$, quintets for $\text{M}=\text{Co}$, and quartets for $\text{M}=\text{Ni}$. The only exceptions are the hydrido isomers $\text{OM}(\text{H})(\text{OH})^+$ with $\text{M}=\text{Fe}$ and Co , for which the low-spin (LS) states are more favorable, but these species are that much higher in energy than all other relevant isomers (and fragments) that they are not pursued in any further detail. As far as the stabilities of the $\text{M}(\text{OH})_2^+$ and $(\text{H}_2\text{O})\text{MO}^+$ isomers are concerned, the calculations reveal a clear trend which can be attributed to a destabilization of the dihydroxo isomers for the later 3d transition metals. Specifically, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ is the global minimum of the $[\text{MO}_2\text{H}_2]^+$ system for $\text{M}=\text{Fe}$, being 0.65 eV more stable than $(\text{H}_2\text{O})\text{FeO}^+$, whereas this preference shrinks to 0.21 eV for $\text{M}=\text{Co}$, and an inversion of relative stabilities occurs for $\text{Ni}(\text{OH})_2^+$ which is 0.20 eV less stable than the global minimum of $(\text{H}_2\text{O})\text{NiO}^+$ for $\text{M}=\text{Ni}$. The above conclusion that this change in energetics is due to a destabilization of the dihydroxo cations evolves from consideration of the $\text{H}_2\text{O}-\text{MO}^+$ binding energies which are computed to be quite similar throughout the series, only showing a modest rise, i.e. 2.10 eV for $\text{M}=\text{Fe}$, 2.20 eV for $\text{M}=\text{Co}$, and 2.28 eV for $\text{M}=\text{Ni}$, whereas the relative stabilities of the $\text{M}(\text{OH})_2^+$ isomers with respect to the $\text{MO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ asymptote decrease from 2.75 eV for $\text{M}=\text{Fe}$ via 2.41 eV for $\text{M}=\text{Co}$ to only 2.08 eV for $\text{M}=\text{Ni}$.

The significant change in the energetics from Fe to Ni can be attributed to the stabilities of the formal oxidation states $\text{M}(\text{III})$ of these metals. In the dihydroxide structures, the metal has to cope with two electron-withdrawing hydroxo ligands and a positive charge, which becomes increasingly unfavorable for later 3d metals. While the metal also exhibits the formal oxidation state $\text{M}(\text{III})$ in $(\text{H}_2\text{O})\text{MO}^+$, the metal-oxo bond has an unfavorable overlap for 3d transition metals, resulting in a bonding situation of MO^+ which can be described as $\text{M}^{2+}-\text{O}^\cdot$ [37] compared to $^-\text{HO}-\text{M}^{3+}-\text{OH}^-$ in the metal-dihydroxo cations. Consistent with this simplistic view of the bonding, according to AIM analysis the spin on oxo-oxygen atom in the $(\text{H}_2\text{O})\text{MO}^+$ isomers, i.e. $\rho_{\text{O}} = 1.04, 1.21, 1.36$ for $\text{M}=\text{Fe}-\text{Ni}$, increases from iron to nickel; the spin density on the water ligand is small with a maximum of $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.06$ in $(\text{H}_2\text{O})\text{FeO}^+$. Moreover, ρ_{O} is always larger than the sum of the spin density on both oxygen atoms of the hydroxo ligands in the tautomeric $\text{M}(\text{OH})_2^+$ cations, i.e. $\Sigma\rho_{\text{OH}} = 0.92, 1.00, 1.16$ for $\text{M}=\text{Fe}-\text{Ni}$. Along the same line of reasoning, the computed partial charges of the metal centers (NBO analysis) are significantly lower in the $(\text{H}_2\text{O})\text{MO}^+$ isomers, i.e. 1.48, 1.36, and 1.24 for $\text{M}=\text{Fe}-\text{Ni}$, than in the dihydroxide cations, i.e. 1.84, 1.72, and 1.54, respectively. Note that the decreasing positive charges of the metal also reflect in increasing electrophilicities from Fe to Ni. On the other hand, in comparison to a bare or coordinatively ligated metal cation, the presence of the electron-withdrawing oxo-ligand in the $(\text{H}_2\text{O})\text{MO}^+$ isomers adds a dipolar character to the MO unit, which increases the positive charge of the metal atom and thereby also the hydration energy; the water-binding energies $D(\text{H}_2\text{O}-\text{FeOH}^+) = 2.33$ eV [12] and $D(\text{H}_2\text{O}-\text{FeO}^+) = 2.10$ eV, for example, significantly exceed $D(\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^+) = 1.33$ eV [38].

As a note of caution it is added that the accuracy of the B3LYP data in reproducing the associated thermochemistry is limited. Thus, already the H–OH binding energy of water is underestimated by ca. 0.2 eV using B3LYP. Likewise, the differences of the relevant dissociation asymptotes to afford MO^+ and MOH^+ , respectively, as ionic fragments are underestimated by B3LYP (Table 2). Some improvement occurs with CCSD(T), but the deviations from experiment still remain significant, even if extended basis sets are used. In the case $\text{M}=\text{Ni}$, for which the difference is particularly large, part of the discrepancy could arise from the experimental value for NiOH^+ , whose tabulated $BDE(\text{Ni}^+-\text{OH}) = (2.44 \pm 0.2)$ eV is a slightly lower than expected for the periodic trends among the 3d metals [38] and more recent spectroscopic data indicate a somewhat larger $BDE(\text{Ni}^+-\text{OH})$ with an upper bound of (2.81 ± 0.09) eV

Table 2

Comparison of the energy differences (ΔE_{rel} in eV)^a of the exit channels $\text{MO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MOH}^+ + \text{HO}^\cdot$ according to experiment and theory for $\text{M}=\text{Fe}$, Co , and Ni .

	ΔE_{rel}		
	$\text{M}=\text{Fe}$	$\text{M}=\text{Co}$	$\text{M}=\text{Ni}$
B3LYP	0.15	0.42	0.18
CCSD(T) ^b	0.37	0.69	0.50
CCSD(T) ^c	0.33	0.68	0.35
ΔAE^d	0.4 ^e	0.7	0.3
Exp.	0.65 ^f	0.88 ^g	1.03 ^g

^a Given for 0 K relative to the more stable $\text{MO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ asymptote.

^b TZVP basis set with 58 basis functions and 129 primitive Gaussians for MOH^+ .

^c Augmented TZVP ANO basis set with 162 basis functions and 1497 primitive Gaussians for MOH^+ .

^d Differences of the appearance energies (± 0.3 eV) derived from Fig. 1 for $\text{M}=\text{Co}$ and Ni .

^e Rough estimate (± 0.4 eV) derived from the data shown in Fig. 4 of Ref. [10].

^f Experimental data taken from Refs. [11,38].

^g Experimental data taken from Ref. [38].

[39]; earlier calculated values are $BDE(\text{Ni}^+-\text{OH}) = 2.33$ eV [17], 2.45 eV [40], 2.70 eV [39], and 2.73 eV [40]. Further, the reasonably close appearance energies of reactions (3) and (4) in the case of $\text{M}=\text{Ni}$ suggest that the accepted literature value of $BDE(\text{Ni}^+-\text{OH}) = (2.44 \pm 0.2)$ eV might be slightly too low. While neither the present CID data nor the B3LYP or CCSD(1) computations do allow a decision in this respect, a re-inspection of the thermochemistry of NiOH^+ might be indicated, as also indicated by recent experimental and theoretical investigations of the reaction of NiOH^+ with methane [41].

4. Conclusions

Electrospray ionization of aqueous solutions of transition-metal nitrates provides a route for the generation of hydrated and bare, cationic oxo species of late 3d metals in the gas phase. In contrast to the $[\text{FeO}_2\text{H}_2]^+$ system, for which the dihydroxide structure $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ is strongly preferred, the situation is more balanced for $[\text{CoO}_2\text{H}_2]^+$, and in the case of nickel, the ligated metal-oxide cation $(\text{H}_2\text{O})\text{NiO}^+$ is even more stable than isomeric $\text{Ni}(\text{OH})_2^+$. These changes are reflected in the fragmentation patterns of the title ions upon CID, which qualitatively differ between iron versus cobalt and nickel. While density functional theory fully corroborates these conclusions, the accuracy of the absolute energetics would still profit from improvements. Nevertheless, the experimental and theoretical results suggest a more detailed consideration of the thermochemical data of the NiOH^+ cation in order to settle still existing uncertainties.

Acknowledgments

This work was supported by the Academy of Sciences of the Czech Republic (Z40550506) and the Grant Agency of the Czech

Republic (203/08/1487). H. Schwarz is appreciated for the access to the VG BioQ mass spectrometer on which the experiments were performed. Further, the authors thank P.B. Armentrout, R.B. Metz, and J. Roithová for helpful discussions and M. Schlangen for a preprint of Ref. [41]. DS thanks the Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France, for a guest professorship which helped initiating this cooperation.

References

- [1] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1973.
- [2] D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Struct. Bond.* 97 (2000) 91.
- [3] D. Schröder, H. Schwarz, *Top. Organomet. Chem.* 22 (2007) 1.
- [4] D.K. Bohme, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44 (2005) 2336.
- [5] M.L. Louwse, P. Vassilev, E.J. Baerends, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 1000, and references therein.
- [6] G.E. Johnson, R. Mitric, E.C. Tyo, V. Bonacic-Koutecky, A.W. Castleman, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 130, 13912, and references therein.
- [7] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1431.
- [8] D. Vukomanovic, J.A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom.* 202 (2000) 251.
- [9] M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 1176.
- [10] D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* 227 (2003) 121.
- [11] D. Schröder, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 13215.
- [12] S. Bärsch, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 1789.
- [13] G.K. Koyanagi, D.K. Bohme, I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 4259.
- [14] J.R. Sambrano, J. Andres, L. Gracia, V.S. Safont, A. Beltran, *Chem. Phys. Lett.* 384 (2004) 56.
- [15] D. Schröder, S. Bärsch, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 5101.
- [16] F. Buda, B. Ensing, M.C.M. Gribnau, E.J. Baerends, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 2775.
- [17] A. Ricca, C.W. Bauschlicher Jr., *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 8949.
- [18] D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* 219 (2002) 729.
- [19] D. Schröder, M. Engeser, M. Brönstrup, C. Daniel, J. Spandl, H. Hartl, *Int. J. Mass Spectrom.* 228 (2003) 743.
- [20] P. Milko, J. Roithová, D. Schröder, J. Lemaire, H. Schwarz, M.C. Holthausen, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 4318, and references therein.
- [21] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [22] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 5829.
- [23] B.O. Roos, R. Lindh, P.A. Malmqvist, V. Veryazov, P.O. Widmark, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 6575.
- [24] R.F.W. Bader, in: *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1994.
- [25] F.W.B. König, R.F.W. Bader, T. Tang, *J. Comput. Chem.* 13 (1992) 317.
- [26] N.B. Cech, C.G. Enke, *Mass Spectrom. Rev.* 20 (2001) 362.
- [27] Z.L. Cheng, K.W.M. Siu, R. Guevremont, S.S. Berman, *Org. Mass Spectrom.* 27 (1992) 1370.
- [28] D. Schröder, M.C. Holthausen, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 14407.
- [29] R. Frański, *Eur. J. Mass Spectrom.* 12 (2006) 199.
- [30] D. Schröder, J. Roithová, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* 254 (2006) 197.
- [31] D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5705.
- [32] J. Roithová, D. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 15311.
- [33] B. Jagoda-Cwiklik et al., *Chem. Phys. Chem.* 8 (2007) 1629.
- [34] C. Lifshitz, *Eur. J. Mass Spectrom.* 8 (2002) 85.
- [35] M.T. Rodgers, P.B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 1787.
- [36] P.B. Armentrout, K.M. Ervin, M.T. Rodgers, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 10071.
- [37] A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10734.
- [38] P.B. Armentrout, B.L. Kicket, in: B.S. Freiser (Ed.), *Organometallic Ion Chemistry*, Kluwer, Dordrecht, 1996, p. 1.
- [39] C.J. Thompson, F. Aguirre, J. Husband, R.B. Metz, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 9901.
- [40] A. Irigoras, O. Elizalde, I. Silanes, J.E. Fowler, J.M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 114.
- [41] M. Schlangen, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* 91 (2008) 2203.

Références

- R1) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1973
R2) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Struct. Bond.* **2000**, 97, 91
R3) D. Schröder, H. Schwarz, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, 22, 1
R4) D.K. Bohme, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 2336
R5) M.L. Louwse, P. Vassilev, E.J. Baerends, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 1000
R6) G.E. Johnson, R. Mitric, E.C. Tyo, V. Bonacic-Koutecky, A.W. Castleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13912
R7) D. Schröder, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 13215
R8) D. Schröder, A. Fiedler, M. F. Ryan, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 68
R9) D. E. Clemmer, Y.-M. Chen, F. A. Khan, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6522
R10) S. Chiodo, O. Kondakova, M. D. Michelini, N. Russo, E. Sicilia, A. Irigoras, J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 1069
R11) J. M. Matxain, J. M. Mercero, A. Irigoras, J. M. Ugalde, *Mol. Phys.* **2004**, 102, 2635
R12) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1431
R13) D. Vukomanovic, J.A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 202, 251
R14) M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1176
R15) D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 227, 121
R16) D. Schröder, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 13215
R17) S. Bärsch, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1789
R18) G.K. Koyanagi, D.K. Bohme, I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4259
R19) J.R. Sambrano, J. Andres, L. Gracia, V.S. Safont, A. Beltran, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 56
R20) D. Schröder, S. Bärsch, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5101
R21) F. Buda, B. Ensing, M.C.M. Gribnau, E.J. Baerends, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2775
R22) H. Kang, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5663
R23) H. Kang, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7502
R24) A. Irigoras, O. Elizalde, I. Silanes, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 114
R25) A. Ricca, C.W. Bauschlicher, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8949
R26) M. Filatov, S. Shaik, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 3835
R27) A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10734
R28) P.B. Armentrout, B.L. Kickel, in: B.S. Freiser (Ed.), *Organometallic Ion Chemistry*, Kluwer, Dordrecht, **1996**, p. 1
R29) M. Schlangen, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2008**, 91, 2203

Conclusions
et
perspectives

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'amélioration de la description, par des méthodes théoriques de type DFT, de systèmes moléculaires comportant des métaux de transition. Idéalement, de tels systèmes devraient être étudiés par des méthodes multidéterminantales, mais celles-ci deviennent rapidement impraticables pour des raisons de coût ou de longueur de calcul, lorsque les systèmes étudiés comportent plusieurs atomes métalliques et/ou pour une plus vaste exploration de chemins réactionnels.

Si pour un des cas présentés ici, les approches DFT et CC peuvent assez rigoureusement être comparées, la haute multiplicité de spin des systèmes MO_2H_2^+ , $M = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni simplifiant la contamination de spin pour la description de l'état fondamental, les autres études développées dans ce mémoire concernent des systèmes de type M_2L_n (avec $M = \text{Ti}, \text{Co}, \text{Pd}$ et $L = \text{CO}, \text{N}_2, \text{O}_2$) où les états de bas spin doivent être décrits de façon approchée mais satisfaisante. Ceci n'a été possible qu'avec une utilisation intensive et systématisée (quoique difficilement automatisable !...) de la méthode UDFT « Broken Symmetry » et en s'appuyant sur les informations fournies par les études expérimentales menées en parallèle au sein du laboratoire, concernant structures et propriétés spectroscopiques.

On peut dire que la description de la structure moléculaire de ces systèmes complexes se trouve proche de la limite actuelle des capacités de la chimie quantique, mais représente un défi motivant. En effet, si nous avons souvent été confrontés à des cas de surfaces de potentiel complexes, présentant des minima multiples et séparés par des barrières énergétiques faibles, au point d'être qualifiables de protéiformes, ces systèmes possèdent une photophysique et/ou une photochimie potentiellement intéressantes car parfois très sélectives et des « effets de matrices » (différences qualitatives entre processus observés dans le néon ou l'argon solide, plus rigide ou polarisable, meilleur absorbant de l'énergie interne des produits) qui peuvent laisser prévoir des réactivités spécifiques en fonction de la nature du support.

Ces études, comme presque toujours, en suggèrent d'autres, en particulier un (ré)examen attentif des systèmes $\text{Ti}_n, \text{V}_n + \text{O}_2, \text{N}_2\text{O}$, qui sont des systèmes modèles intéressants pour les sites actifs des oxydes supportés de ces métaux, connus pour leurs propriétés photocatalytiques.

D'une façon générale, il nous apparaît que les petits systèmes moléculaires métalliques, quelque peu abandonnés après la vague d'intérêt des années 80-90 au profit de

leurs agrégats de beaucoup plus grande taille, plus stables, et pouvant être sondés avec les outils structuraux de la science des surfaces, ont des potentialités dans le domaine de la photocatalyse du fait de leur structure électronique discrète bien que dense, distincte de la structure de bande des gros agrégats mentionnés plus haut. Les difficultés liées à leurs études seront dans la mise au point de méthodes nouvelles, tant du côté de la description théorique que de la caractérisation expérimentale, et nous espérons avoir, par ce travail, contribué à leur résolution.