



**HAL**  
open science

# Étude du comportement dynamique de systèmes catalytiques greffés sur silice.

Stéphanie Halbert

► **To cite this version:**

Stéphanie Halbert. Étude du comportement dynamique de systèmes catalytiques greffés sur silice.. Chimie théorique et/ou physique. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2013. Français. NNT: . tel-01005016

**HAL Id: tel-01005016**

**<https://theses.hal.science/tel-01005016>**

Submitted on 12 Jun 2014

**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.

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur

Délivré par UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Préparée au sein de l'École Doctorale Sciences Chimiques Balard  
Et de l'unité de recherche **Institut Charles Gerhardt Montpellier**  
Équipe Chimie Théorique, Méthodologies et Modélisation (CTMM)

Spécialité : Chimie Théorique

Présentée par Stéphanie HALBERT

## ÉTUDE DU COMPORTEMENT DYNAMIQUE DE SYSTÈMES CATALYTIQUES GREFFÉS SUR SILICE

Soutenue le 4 juillet 2013 devant le jury composé de

M. Claude LEFORESTIER, Professeur des Universités, Université Montpellier 2, France.	Président
M. Xavier ASSFELD, Professeur des Universités, Université de Lorraine, France.	Rapporteur
M. Philippe SAUTET, Directeur de recherche, École Normale Supérieure de Lyon, France.	Rapporteur
M. Christophe COPÉRET, Professeur, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Suisse.	Examineur
M. Xavier SOLANS-MONTFORT, Maître de conférences, Universitat Autònoma de Barcelona, Espagne.	Examineur
Mme Simona ISPAS, Maître de conférences, Université Montpellier 2, France.	
M. Christophe RAYNAUD, Maître de conférences, Université Montpellier 2, France.	Codirecteur
Mme Odile EISENSTEIN, Directeur de recherche, Université Montpellier 2, France.	Codirecteur



UNIVERSITÉ MONTPELLIER II  
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES CHIMIQUES BALARD

## THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU  
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II  
DISCIPLINE : CHIMIE  
SPÉCIALITÉ : CHIMIE THÉORIQUE

par

STÉPHANIE HALBERT

# ÉTUDE DU COMPORTEMENT DYNAMIQUE DE SYSTÈMES CATALYTIQUES GREFFÉS SUR SILICE

### Membres du jury

**Claude LEFORESTIER**

Professeur des Universités - Université Montpellier II, France (Président)

**Xavier ASSFELD**

Professeur des Universités - Université de Lorraine, France (Rapporteur)

**Philippe SAUTET**

Directeur de recherche - École Normale Supérieure de Lyon, France (Rapporteur)

**Christophe COPÉRET**

Professeur - Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Suisse (Examinateur)

**Xavier SOLANS-MONTFORT**

Maître de conférences - Universitat Autònoma de Barcelona, Espagne (Examinateur)

**Simona ISPAS**

Maître de conférences - Université Montpellier II, France (Invité)

**Odile EISENSTEIN**

Directeur de recherche - Université Montpellier II, France (Codirecteur de thèse)

**Christophe RAYNAUD**

Maître de conférences - Université Montpellier II, France (Codirecteur de thèse)

Chimie Théorique, Méthodologies et Modélisation (CTMM)  
Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM)  
Place Eugène Bataillon - Montpellier





*En mémoire de mon parrain,*



# Remerciements

Je remercie, tout d'abord, Claude Leforestier d'avoir gentilement accepté de faire partie de ce jury et d'avoir été un président de jury aussi prévenant. Je tiens également à remercier les autres membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail : Xavier Assfeld et Philippe Sautet pour avoir rapporté ce travail ; Christophe Copéret et Xavier Solans-Montfort pour avoir participé également à ce jury de thèse et pour leurs discussions expertes dans ce domaine.

Un grand merci à mes directeurs de thèse, Odile et Christophe de m'avoir encadré. Vous m'avez fait confiance et vous m'avez donné l'opportunité de faire cette thèse à vos côtés. Merci à tous les deux, d'avoir été présents durant ces trois années. Vous m'avez beaucoup apporté et appris et j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec vous. « Merci Christophe, de m'avoir transmis tes nombreuses connaissances (et elles sont vastes!) et ta passion pour la chimie théorique. Tu as toujours été présent et ce projet n'aurait pas été possible sans tes compétences! ». « Odile, merci pour nos discussions (scientifiques ou non!) et pour m'avoir fait partagé ton expérience. Je suis la dernière étudiante que tu encadres, et j'espère, dans mon avenir, avoir la chance de recouvrer un petit morceau de ta carrière aussi impressionnante! ». Je remercie également Simona d'avoir accepté de participer à ce travail de thèse. « Tu es mon troisième directeur de thèse! J'ai apprécié nos discussions et l'implication que tu as eu dans ce travail. Ton expérience dans le domaine de la physique m'a été très profitable et cette collaboration a été très enrichissante. Tu m'as appris à programmer, ce qui n'était pas gagné ... ».

Je remercie également, Eric Clot, l'actuel directeur du laboratoire de Chimie Théorique, Méthodologies et Modélisation (CTMM) de m'avoir permise de continuer cette thèse dans le laboratoire. Les discussions à l'heure du déjeuner ont été parfois épiques, comme dans *Games of Thrones* ...

Ces trois années ont été riches en rencontres, avec tous les thésards et post-docs, partis ou encore présents dans le laboratoire. Amalia, Quim, David, Élodie, Loïc et Christos, mes petits « Puppet mates » ! Nous avons passé de très bons moments ensemble, et, Montpellier restera à jamais graver dans nos cœurs.

Un grand merci à mes divers collègues de bureau, Julie, Amalia, Nicolas, ... Ce fut un plaisir de vous avoir rencontré et je n'oublierai pas certaines de nos discussions. Merci à tous les membres du laboratoire, avec qui j'ai passé de bons moments. Une pensée pour toi, Fabrice, l'homme qui pianote sur son clavier aussi vite que son ombre ! Merci pour ta patience (surtout

ma première année et mon inexpérience en programmation !), ta présence, tes compétences ! Tu vas me manquer par la suite (tes sandales aussi !) ! Je suis également ravie d'avoir rencontré d'autres personnes dans ce laboratoire : Béa, Thomas, Nico, Anne Laure, François, Mehdi, ... j'en oublie certainement ...

Je remercie également toutes les personnes rencontrées durant mon monitorat, qui ont pu m'aider et me conseiller. Ces trois années d'enseignement ont été un véritable régal ! Merci à Clarence, aux divers techniciens du laboratoire (Soumia, Laurent), et aux autres (Jérôme, ...) de nos discussions sur la pédagogie et leurs expériences en tant qu'enseignants à l'Université.

Je remercie également d'autres chercheurs que j'ai côtoyé durant mon cursus universitaire : David, Eric, Marie, Carine, « Petit et Grand » Gilles, Guy, ... Les expériences de chacun m'ont été très profitables, mais également ce fut l'occasion de rencontrer des personnalités très différentes. Je te remercierais jamais assez, Carine, pour tout ce que tu as fait pour moi. Tu m'as encouragé, tu m'as appuyé et tu as été présente durant ces trois années. Je sais que nous serons amenées à nous revoir très bientôt !

Enfin, je remercie mes proches. J'ai reçu beaucoup de soutien durant la rédaction et je ne l'oublierai pas. Un très grand merci à ma famille : Grégory, Magalie (et aussi les rapportés (!) Alixou, Mimi, Lulu, Carole et Loïc) et surtout à mes parents. Malgré la distance qui m'a séparée de vous, vous m'avez beaucoup soutenu. La dernière personne que je remercie, c'est toi Mickaël ! Ta patience durant ces 3 ans, tes sacrifices pour me suivre et ta passion de ton métier sont admirables. Merci d'être ce que tu es tout simplement ...

## Vulgarisation scientifique

Pour les non spécialistes en sciences chimiques (comme la majorité de mes proches), j'ai décidé de m'essayer à l'exercice de vulgarisation scientifique. Mes quelques expériences dans l'enseignement m'ont donné quelques occasions de vulgariser les propos scientifiques.

Le sujet de ma thèse pourrait de définir ainsi :

**« Comprendre le mouvement de molécules greffées sur un solide à l'aide d'une simulation informatique ».**

Les molécules utilisées sont des *catalyseurs*, c'est-à-dire des molécules qui accélèrent une réaction chimique sans disparaître. La réaction chimique qui nous intéresse est la *méthathèse des oléfines*, réaction utilisée dans l'industrie pétrochimique. L'utilisation de ces catalyseurs est très avantageuse pour les industries, car une seule molécule permet de répéter plusieurs fois une même réaction. De

plus, ces catalyseurs sur un solide sont facilement séparés de la solution, où la réaction a lieu. Mais, ils ont un temps de vie limité car au bout d'un certain temps ils ne sont plus efficaces et disparaissent. Pour améliorer les performances de ces catalyseurs, les chimistes expérimentent diverses structures, c'est-à-dire divers assemblages d'atomes. Ils testent ensuite ces nouvelles structures : si la molécule est plus efficace pour la réaction alors elle est gardée, sinon ils continuent à rechercher des formes plus efficaces. Les chimistes théoriciens aident les expérimentateurs car ils peuvent reproduire sur ordinateur les structures et simuler certaines de leurs propriétés. Les théoriciens peuvent alors prédire des structures et dialoguer avec les expérimentateurs pour améliorer les performances de ces catalyseurs.

Des analyses pour caractériser ces espèces greffées ont été réalisées par les expérimentateurs. Elles ont montré une différence de *dynamique* sur une série catalyseurs ayant des points communs. Cette dynamique se qualifie en terme de mobilité de la molécule sur le solide : certaines sont mobiles sur le solide tandis que d'autres sont immobiles. L'objectif de cette thèse est de simuler la dynamique de cette série de catalyseurs greffés sur le solide. Pour cela, il faut mettre en place une *procédure* en différentes étapes : représenter sur l'ordinateur le solide, la molécule greffée sur le solide et la dynamique de cette molécule greffée. Ces différentes étapes nécessitent différents outils de la chimie théorique. Lorsque la méthode est choisie, elle est validée par comparaison des résultats simulés aux données expérimentales disponibles. Ce mémoire illustre cette procédure pour donner des éléments de réponse à la différence de dynamique de systèmes greffés fortement analogues.

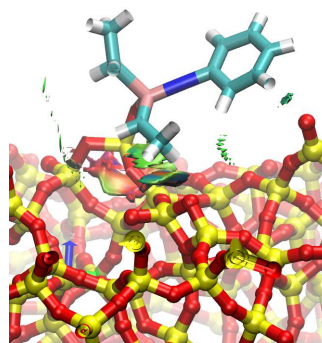


FIGURE 1 – Molécule greffée sur un solide.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Les interactions non covalentes complexe-silice</b>	<b>5</b>
1.1 Contexte : de la métathèse aux catalyseurs hétérogènes . . . . .	5
1.1.1 Métathèse . . . . .	5
1.1.2 Catalyseurs . . . . .	6
1.2 Préparation et caractérisation des catalyseurs . . . . .	9
1.2.1 Choix du support . . . . .	9
1.2.2 Choix du précurseur moléculaire . . . . .	10
1.2.3 Techniques de caractérisation en Chimie Organométallique de Surface	10
1.2.4 Mise en évidence expérimentale d'interactions complexe-silice . . . . .	11
1.2.5 Déroulement de ce chapitre . . . . .	12
1.3 Les interactions de van der Waals . . . . .	12
1.3.1 L'origine des interactions intermoléculaires . . . . .	13
1.3.2 Vers la théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	14
1.3.3 L'inclusion des effets de dispersion dans les méthodes DFT . . . . .	17
1.3.4 La visualisation des interactions non covalentes (NCI) . . . . .	21
1.4 Modèles de silice : systèmes moléculaires . . . . .	23
1.4.1 Données expérimentales . . . . .	23
1.4.2 Données théoriques . . . . .	24
1.5 Conséquences de la présence des interactions faibles sur la structure des complexes greffés . . . . .	26
1.5.1 Conformations des complexes métalliques sur le modèle moléculaire de silice . . . . .	27
1.5.2 Premier modèle de silice : le cycle . . . . .	27
1.5.3 Deuxième modèle : la cage . . . . .	32
1.5.4 Conclusion sur les conséquences des interactions faibles pour la structure de ces complexes alkylidènes . . . . .	34



1.6	Aspects énergétiques . . . . .	35
1.6.1	Modèle moléculaire de silice : le cycle . . . . .	36
1.6.2	Effet de la taille du modèle de silice . . . . .	39
1.6.3	Contribution à l'énergie des interactions faibles . . . . .	42
1.6.4	Conclusion sur les aspects énergétiques . . . . .	43
1.7	Le mécanisme de métathèse des oléfines . . . . .	44
1.7.1	Étapes du mécanisme de métathèse . . . . .	44
1.7.2	Les interactions catalyseur-surface représentées par l'introduction des interactions de dispersion influencent-elles le mécanisme de réaction ? . . . . .	46
1.8	Conclusion générale de cette étude préliminaire . . . . .	48
<b>2</b>	<b>Surface de silice amorphe</b> . . . . .	<b>51</b>
2.1	La complexité de la silice . . . . .	51
2.1.1	La silice amorphe . . . . .	52
2.1.2	Processus de déshydroxylation : quel mécanisme envisagé ? . . . . .	53
2.1.3	Surface de silice amorphe : apport de la théorie . . . . .	54
2.1.4	Déroulement de ce chapitre . . . . .	55
2.2	Modélisation des solides . . . . .	56
2.2.1	La dynamique moléculaire classique . . . . .	57
2.2.2	Intégration des équations du mouvement . . . . .	57
2.2.3	Conditions aux limites périodiques (PBC) . . . . .	58
2.2.4	Potentiels d'interaction . . . . .	59
2.3	Description . . . . .	62
2.3.1	Modèle de silice : un film . . . . .	62
2.3.2	Procédure pour générer un verre . . . . .	63
2.3.3	La diversité des potentiels pour la silice à l'heure actuelle . . . . .	63
2.3.4	Caractérisation des échantillons . . . . .	65
2.3.5	Détails des simulations . . . . .	68
2.4	Surface de silice déshydroxylée . . . . .	69
2.4.1	Silice liquide . . . . .	69
2.4.2	Silice vitreuse . . . . .	76
2.4.3	Conclusion générale de l'étude de la silice déshydroxylée . . . . .	84
2.5	Surface de silice hydroxylée . . . . .	87
2.5.1	Quels sont les sites réactifs de la surface de silice déshydroxylée ? . . . . .	87
2.5.2	Le champ de force et la stratégie . . . . .	89
2.5.3	Les anneaux de taille 2 . . . . .	90

2.5.4	Distribution des anneaux de la surface suite à son hydratation partielle	96
2.6	Conclusion générale . . . . .	98
<b>3</b>	<b>Modélisation des complexes supportés : méthodes hybrides (QM/MM)</b>	<b>101</b>
3.1	État des lieux : de l'expérience vers la représentation des catalyseurs hétérogènes	101
3.1.1	Détermination par l'expérience du mécanisme de greffage . . . . .	101
3.1.2	État actuel des méthodes pour représenter une espèce en surface . . . . .	102
3.1.3	Déroulement de ce chapitre . . . . .	104
3.2	Les méthodes hybrides QM/MM . . . . .	105
3.2.1	Les champs de force : partie MM . . . . .	105
3.2.2	Les méthodes hybrides QM/MM . . . . .	107
3.2.3	Un cas particulier des méthodes QM/MM : ONIOM . . . . .	111
3.2.4	QM/MM en chimie inorganique . . . . .	112
3.3	Les complexes alkyliènes . . . . .	113
3.3.1	Systèmes réels expérimentaux <i>versus</i> systèmes simplifiés . . . . .	113
3.3.2	Systèmes moléculaires <i>versus</i> systèmes greffés . . . . .	114
3.4	Le champ de force pour la modélisation QM/MM . . . . .	115
3.4.1	Quel champ force ? . . . . .	115
3.4.2	Modification et ajout de paramètres du champ de force OPLS-aa . . . . .	116
3.5	Aspects structuraux et énergétiques des complexes . . . . .	117
3.5.1	Deux isomères : syn et anti . . . . .	117
3.5.2	Aspects énergétiques . . . . .	118
3.5.3	Propriétés structurales . . . . .	119
3.6	Conclusion générale . . . . .	128
<b>4</b>	<b>Dynamique des complexes alkyliènes : étude théorique</b>	<b>129</b>
4.1	Introduction . . . . .	129
4.1.1	Dynamique de complexes alkyliènes supportés sur silice . . . . .	129
4.1.2	État des lieux des études théoriques sur le comportement dynamique de systèmes . . . . .	131
4.1.3	Déroulement de ce chapitre . . . . .	133
4.2	Étude statique . . . . .	134
4.2.1	La RMN : concept, théorie et méthodologies . . . . .	134
4.2.2	Calculs statiques pour les systèmes moléculaires : CSA et correction de spin-orbite . . . . .	145
4.3	Étude dynamique . . . . .	151

4.3.1	Stratégie pour calculer les déplacements chimiques RMN des complexes alkylidènes . . . . .	151
4.3.2	Dynamique moléculaire <i>ab initio</i> . . . . .	151
4.3.3	Procédure pour obtenir un CSA moyen . . . . .	154
4.3.4	Complexes moléculaires . . . . .	154
4.3.5	Complexes supportés sur la surface de silice amorphe . . . . .	165
4.3.6	Interprétation du comportement dynamique de la série de complexes alkylidènes supportés . . . . .	177
4.4	Conclusion générale . . . . .	192
	<b>Conclusion et Perspectives</b>	<b>195</b>
	<b>Annexes</b>	<b>199</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>203</b>

# Introduction

Dans le contexte actuel, le développement de catalyseurs de plus en plus efficaces nécessite une meilleure compréhension structurale de ces systèmes qui peut provenir de l'association des études théoriques et expérimentales. Dans le cas des complexes alkylidènes de Schrock qui sont des catalyseurs de métathèse des oléfines, les études théoriques ont apporté des informations concernant leur structure, certaines propriétés spectroscopiques et leur réactivité. Ces catalyseurs ont été utilisés sous forme moléculaire en solution et également greffés sur un support de silice. Les systèmes supportés sur silice amorphe ayant généralement une efficacité supérieure par rapport à des catalyseurs analogues en solution, plusieurs études théoriques ont été consacrées aux facteurs responsables de cet avantage. Dans la plupart des cas, le support de silice a été représenté par un groupe siloxy  $\text{O-SiR}_3$  ou un petit système moléculaire porteur de groupe  $\text{SiO}_2$  (silsesquioxanes aussi appelés POSS). Les études théoriques ont démontré l'importance du groupe siloxy dans l'efficacité de la réaction de métathèse [1, 2, 3, 4]. D'autres études ont montré que les structures et quelques propriétés spectroscopiques (déplacement chimique isotrope, constante de couplage  $J_{\text{C-H}}$ ) sont bien reproduites pour tout modèle moléculaire et pour plusieurs modèles périodiques de la silice [5, 6, 7]. Nous ne reviendrons pas sur ces aspects, à quelques rares exceptions près (chapitre 1, section 7). Notre travail est essentiellement consacré à l'étude des propriétés spectroscopiques de ces catalyseurs (en absence de réactifs) qui résulte de la combinaison d'études par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide et EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*).

Les complexes alkylidènes mono greffés sur silice amorphe sont représentés sur la figure 2. Ce sont des catalyseurs ayant un métal à leur degré d'oxydation formel maximal et n'ayant formellement plus d'électrons dans la couche d (complexes  $d^0$ ). Ils ont été synthétisés pour le groupe 7 (Re), groupe 6 (Mo et W) et aussi groupe 5 (Ta). Ils sont mono greffés par une liaison M-O-Si et dans tous les cas, le métal est dans un environnement globalement tétraédrique.

Les outils expérimentaux pour caractériser ces systèmes supportés ont été essentiellement la RMN du solide et la spectroscopie EXAFS. Le couplage de ces méthodes offre des informations sur la sphère de coordination du métal mais également sur l'environnement et l'hybridation de certains atomes. La diffraction par rayons-X n'étant pas possible, il est difficile d'obtenir des informations structurales détaillées. Cependant, les développements récents, en RMN du solide, pour augmenter la sensibilité par transfert de polarisation nucléaire dynamique (DNP) permettent désormais d'obtenir des informations précises pour des espèces moléculaires en

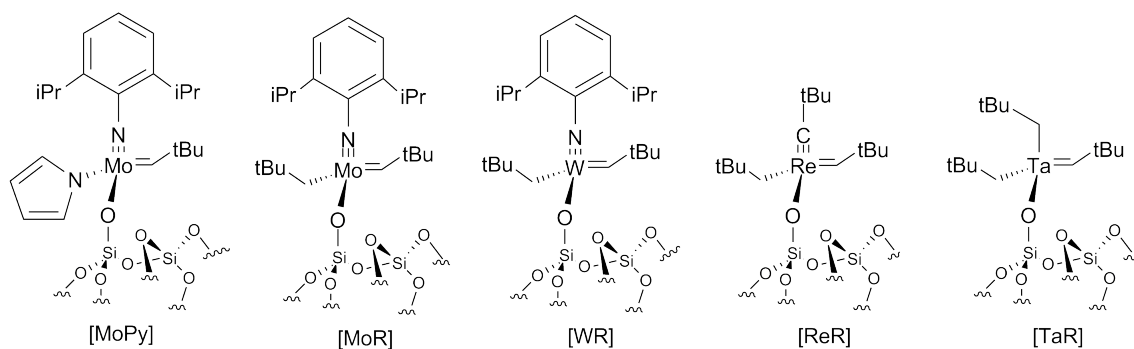


FIGURE 2 – Catalyseurs de métathèse des oléfines de Schrock :  $d^0M(=CHR)$ .

faible concentration. Dans le cas d'espèces greffées sur silice, elle permet également d'avoir des informations plus riches concernant les espèces greffées sur silice au point de greffage [8, 9]. Ces expériences suggèrent que les molécules greffées ont des interactions avec la surface en plus de la liaison qui les relie. Aucune information structurale ou énergétique n'est cependant encore disponible pour ces interactions. Il est peut être possible d'accéder de façon indirecte à ces informations en tirant avantage des études de l'anisotropie de déplacement chimique des noyaux de carbones des ligands des espèces greffées. Les molécules greffées ont un déplacement limité, ce qui se traduit par l'apparition d'un tenseur d'anisotropie de déplacement chimique (*Chemical Shift Anisotropy* CSA) qui intègre le comportement dynamique de l'espèce sur la surface.

Des mesures RMN ont été faites sur une série d'espèces organométalliques greffées porteur d'une fonction commune (un groupe alkylidène), des analogies structurales (quatre ligands sur chaque métal) et électroniques (tous les métaux sont formellement  $d^0$ ) (figure 2). Ils peuvent être décrits par la formule générale  $(SiO)M(E)X(CHR)$  (où SiO représente la branche reliant le complexe à la surface de silice, M étant Mo, W, Re, Ta ; E étant un groupe imido NR pour M = Mo, W, un groupe alkylidyne CR pour M = Re, un groupe alkyle pour Ta ; X étant un groupe alkyle et aussi pyrrolyle pour M = Mo). En dépit de ces analogies, les mesures de CSA suggèrent des comportements dynamiques très différents, certains complexes allant de l'apparente immobilité (M = Mo, R = alkyl, pyrrolyle) à une mobilité plus ou moins élevée (W, Re, Ta) [10]. Nous nous sommes donc attachés à mettre en œuvre une méthodologie théorique pour calculer les CSA, et nous avons cherché à déterminer la nature du comportement dynamique de ces espèces et à comprendre l'origine de leurs différences. Leur réactivité n'a été que ponctuellement abordée.

Le plan de la thèse est donc le suivant.

Dans un premier chapitre, nous nous sommes attachés à savoir s'il existait des interactions non covalentes entre le complexe greffé et la silice. Dans la continuité des travaux précédents, nous avons choisi de modéliser la silice par un cluster, représenté par des modèles de cycles ou de cage  $SiO_2$ . Pour révéler d'éventuelles interactions faibles, ces systèmes moléculaires ont été modélisés par des méthodes de chimie quantique récemment développées, intégrant des termes de dispersion. La nature des interactions faibles entre le complexe greffé et le cluster

a été analysée par une méthode basée sur la densité électronique (NCI). Nous nous sommes également intéressés aux conséquences de la prise en compte de ces effets de dispersion et de la nature du modèle plus ou moins élaboré pour la silice concernant leur réactivité.

Dans un deuxième chapitre, nous concentrons nos propos sur le support : la silice. Nous avons modélisé par étape une surface de silice amorphe et partiellement hydratée, voisine de la silice expérimentale. La surface de silice déshydroxylée a d'abord été représentée par des méthodes de dynamique classique et caractérisée par ses propriétés structurales et dynamiques. La silice partiellement hydratée a ensuite été élaborée par une stratégie simple pour reproduire la surface expérimentale, avec un nombre de sites de greffage -SiOH limité en surface. Cette partie de notre étude vise à dégager une meilleure compréhension du support et participe à notre méthodologie.

Dans un troisième chapitre, nous nous sommes intéressés à la modélisation du complexe greffé sur un de nos modèles de surface. La représentation de cette interface organométallique-inorganique a été réalisée par une méthode hybride QM/MM. Les structures d'équilibre QM/MM de ces catalyseurs sont analysées et comparées à l'expérience et aux travaux précédents, pour valider le champ de force et la méthode.

Dans un quatrième chapitre, nous avons procédé à l'étude dynamique de la série d'espèces organométalliques greffés afin de répondre à la problématique de cette thèse. Le métal de ces complexes organométalliques étant un atome lourd, nous nous sommes d'abord posés la question de l'influence des effets relativistes pour l'estimation du CSA des carbones, plus proches voisins du métal. Nous avons ensuite considéré la dynamique de ces systèmes et déterminé les CSA associés, en utilisant des méthodes de dynamique moléculaire *ab initio*. Les paramètres temporels de la dynamique et structuraux des systèmes (simplification des ligands) permettent de conclure quant à la pertinence de notre méthodologie et de nos résultats. Nous avons recherché une interprétation de nos résultats grâce à l'analyse des mouvements d'ensemble du complexe et de ses vibrations moléculaires, afin d'apporter des éléments de réponse sur l'origine des différences de comportement.

Notre méthodologie fait appel à des méthodes de chimie quantique, de dynamique moléculaire et à la spectroscopie RMN. Ces méthodes et outils seront introduits au fur et à mesure des chapitres.



# Chapitre 1

## Les interactions non covalentes complexe-silice

*Dans ce chapitre, l'attention est portée sur les interactions non covalentes complexe-silice révélées par des méthodes de chimie quantique, dans lesquelles les termes de van der Waals sont introduits. L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence ces interactions pour des modèles moléculaires. Il participe à répondre à la problématique de cette thèse mais n'intervient pas dans la méthodologie que nous avons mise en place, développée dans les prochains chapitres.*

### 1.1 Contexte : de la métathèse aux catalyseurs hétérogènes

#### 1.1.1 Métathèse

La métathèse (grec *meta* (changer) *tera* (place)) est une réaction chimique d'échange de place de fragments de deux molécules. En d'autres termes, il s'agit d'une « danse avec changement de partenaire »<sup>1</sup>. La première observation de la métathèse du propène date des années 1930 et conduisait à la formation de l'éthylène et du but-2-ène à haute température. Dans les années 1950, les premières métathèses catalysées furent découvertes dans l'industrie par le biais de la formation de l'éthylène et du butène à partir du propène et du molybdène ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$  supporté sur alumine). Diverses suppositions de mécanisme ont alors été émises pour cette mystérieuse réaction. En 1967, Mango et Schachtschneider proposèrent que l'addition (et la cycloreversion)  $[2 + 2]$  de deux oléfines pour former (ouvrir) un cyclobutane, interdite par voie thermique selon les règles de Woodward-Hoffmann, était rendue permise par la présence d'un métal de transition [11]. Cette proposition fut retenue par des expérimentateurs comme Calderon [12], par exemple, sans pouvoir être prouvée par l'expérience. En 1970, Herrisson et Chauvin émirent l'hypothèse que la réaction de métathèse des oléfines impliquait un complexe

1. citation de l'Académie des Sciences de Suède pour la remise du Prix Nobel de 2005



métal-carbène et la formation d'un métallacyclobutane par addition de ce carbène métallique sur une oléfine [13] (figure 1.1). De nombreuses études expérimentales soutinrent rapidement et abondamment cette hypothèse comme celles de Casey [14], de Katz [15], de Gassman [16] et de Grubbs [17] par exemple. Le mécanisme impliquant deux oléfines ne fut plus suggéré.

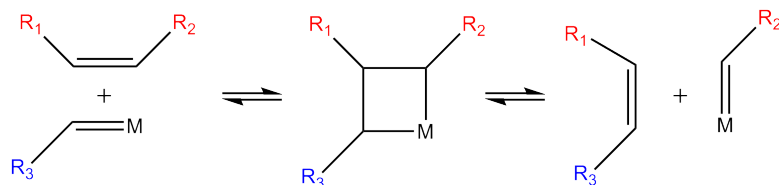


FIGURE 1.1 – Mécanisme de la métathèse des oléfines proposé par Yves Chauvin en 1970

La clé de ce mécanisme (figure 1.1) est la formation d'un intermédiaire, un métallacyclobutane, à partir d'un métal-alkylidène et d'une oléfine. La réouverture de ce métallacyclobutane permet alors la formation d'une nouvelle oléfine et d'un métal-alkylidène. L'alcène formé est donc composé du fragment alkylidène porté initialement par le métal ce qui rend compte de l'échange de place des fragments.

Le mécanisme fut très important pour la chimie organométallique puisqu'il mit en évidence l'importance de la liaison métal-alkylidène dans une réaction chimique. Des catalyseurs de plus en plus performants ont alors été synthétisés et plus particulièrement deux classes de catalyseurs se distinguèrent : les catalyseurs de Schrock (métaux plutôt de la gauche du tableau périodique à haut degré d'oxydation) et de Grubbs (essentiellement  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ). Ces auteurs (Chauvin, Grubbs, Schrock) reçurent le prix Nobel en 2005 pour leur contribution aux développements de la métathèse.

### 1.1.2 Catalyseurs

En chimie, un catalyseur est un système qui permet d'accélérer une réaction (cinétique) et d'abaisser la barrière d'énergie du chemin réactionnel en modifiant ou non le mécanisme, mais sans modifier la thermodynamique de la réaction. Il doit être recouvert, inchangé à la fin de la réaction. C'est pour cette raison qu'il n'intervient pas sur la thermodynamique de la réaction. Les performances d'un catalyseur sont évaluées à partir des propriétés suivantes :

- l'activité : mesure de la vitesse de réaction en présence du catalyseur, on parle de TOF (*Turnover Frequency*), qui correspond au nombre de produits formés par seconde. Dans le cas de la catalyse sur surface, le TOF est généralement rapporté au nombre de sites actifs de surface. Il est également possible de parler de TON (*Turnover Number*), défini comme le nombre de produits formés (par site actif) en un temps donné (TOF multiplié par le temps de la réaction) ;
- la sélectivité : mesure du nombre de réactifs A convertis en produit souhaité P par la réaction catalytique (donné en %). La sélectivité de la réaction est associée au produit souhaité, entre plusieurs sous-produits obtenus par des réactions parasites. Ici, la sélectivité ne concerne pas les réactifs ;

- la stabilité : mesure du taux de désactivation du catalyseur, en d'autres termes de son temps de vie au cours des différents cycles catalytiques.

Actuellement, les catalyseurs sont de plus en plus souvent évalués en tenant compte de leur influence sur l'environnement afin de mettre en place des procédés de catalyse de plus en plus propres (chimie verte). Par la suite, nous allons aborder les catalyseurs homogènes de type Schrock et Grubbs puis nous orienter vers les catalyseurs hétérogènes d'intérêt pour notre sujet.

### 1.1.2.1 La catalyse homogène

Dans les années 70, le premier catalyseur synthétisé par Schrock est un complexe de tantale-alkylidène  $[\text{Ta}(=\text{CHtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$  [18]. Ce catalyseur stable se différencie des carbènes de Fischer  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}(\text{OMe})]$  car le métal est à un haut degré d'oxydation ( $\text{Ta}^{\text{V}}$ ). De plus, le carbène est nucléophile (ligand  $\pi$ -donneur) au contraire des complexes de Fischer où il est électrophile (ligand  $\pi$ -accepteur). Ce complexe de tantale révèle pour la première fois la possibilité d'obtenir un alkylidène nucléophile, impliquant un haut degré d'oxydation du métal et d'obtenir des complexes stables pour la métathèse. Cependant ces catalyseurs ne sont pas suffisamment performants et favorisent une réaction parasite : la décomposition du métallacycle. Le développement et le design de complexes-alkylidène du molybdène (Mo) et du tungstène (W) ont été poursuivis par Schrock et ont abouti à une famille de complexes de Mo et W de formule  $[\text{M}(=\text{CHMe}_2\text{Ph})(=\text{N-Ar})(\text{OR})_2]$  connus pour être efficaces et actifs en métathèse. Pour plus de détails, les revues de Schrock sont particulièrement exhaustives à propos de la synthèse de ces catalyseurs [19, 20].

En parallèle, Grubbs s'est également intéressé à la métathèse, d'abord au mécanisme, mais également à la synthèse de catalyseurs [21]. À partir de 1992, des complexes du ruthénium  $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2(=\text{CHPh})]$  sont apparus comme très efficaces, stables à l'air et en solution comparés aux catalyseurs de Schrock. Une deuxième génération de catalyseurs encore plus stables thermiquement a été établie en remplaçant un des ligands phosphine par un carbène N-hétérocyclique.

Schrock et Grubbs ne sont pas les seuls à s'être intéressés à la synthèse de catalyseurs homogènes pour la métathèse des oléfines, d'autres catalyseurs ont vu le jour [22, 23]. La métathèse a également été réalisée sur des alcynes mais cette thématique ne sera pas évoquée dans ce travail.

### 1.1.2.2 La catalyse hétérogène

Actuellement, les catalyseurs hétérogènes sont très utilisés dans les procédés industriels à cause de leur stabilité et de leur facilité de séparation du milieu réactionnel. Le développement de catalyseurs efficaces requiert une compréhension de leur structure, ayant des conséquences sur leurs propriétés. Les catalyseurs hétérogènes sont également plus difficiles à caractériser que leurs analogues moléculaires, car ces caractérisations nécessitent de coupler des méthodes

pour le solide à d'autres permettant également d'exacerber l'espèce greffée sur le solide en faible quantité. Avec pour objectif de développer des catalyseurs hétérogènes de plus en plus performants, la Chimie OrganoMétallique de Surface (SOMC) a été mise en place pour relever ce défi avec une stratégie décrite sur la figure 1.2 [24]. Comme son nom l'indique, cette chimie associe les connaissances actuelles en chimie organométallique à celles en chimie de surface.

La première étape de la stratégie SOMC (figure 1.2) consiste à supposer le mécanisme de la réaction catalytique, déduit à partir des étapes élémentaires connues en chimie organométallique. À partir de ce mécanisme il est possible de concevoir la sphère de coordination (ligands) du centre métallique. Ce complexe organométallique est ensuite greffé sur un support (« SOMC » figure 1.2). Cette étape pose les questions du choix du support et des techniques expérimentales pour greffer le fragment métallique sur le support. Le complexe greffé doit alors être caractérisé et être suffisamment stable pour être testé sur la réaction catalytique. Suivant les performances du catalyseur, la sphère de coordination du métal peut être modifiée pour augmenter sa sélectivité, son activité et son temps de vie. Cette stratégie permet ainsi de développer de manière efficace ces catalyseurs hétérogènes.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la partie « Chimie Organométallique de Surface » et plus particulièrement aux interactions non covalentes complexe-surface. Il est alors nécessaire d'aborder le choix du complexe organométallique et du support ainsi que la préparation et la caractérisation de ces catalyseurs.

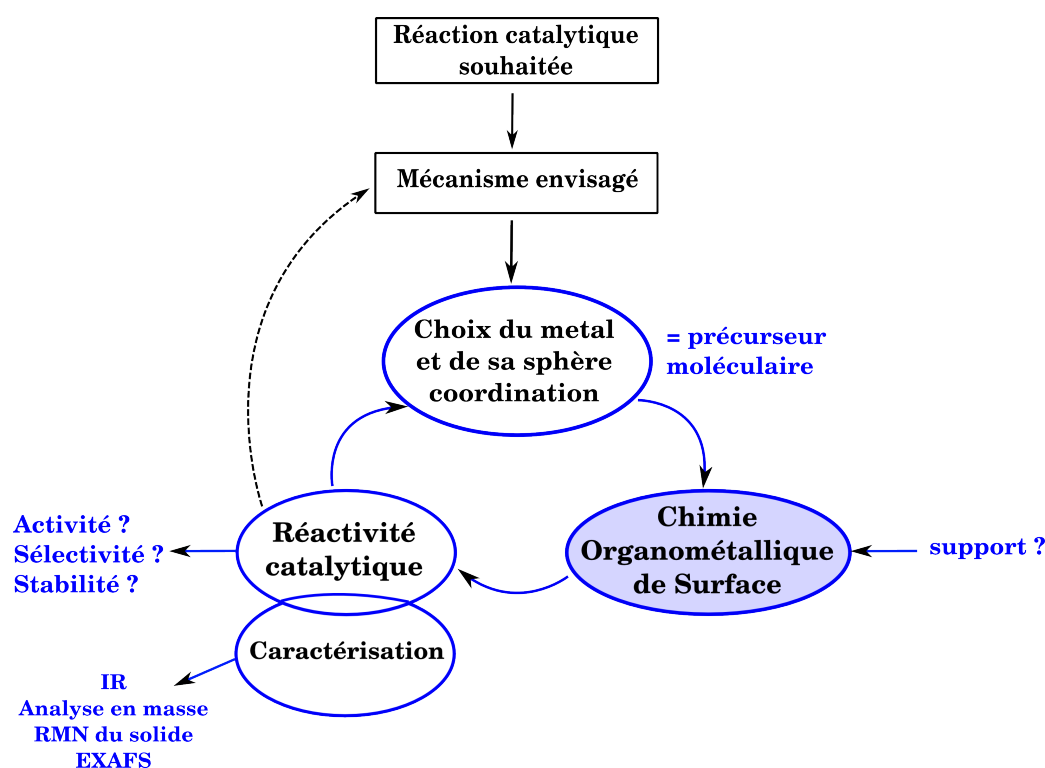


FIGURE 1.2 – Stratégie pour le développement de catalyseurs hétérogènes efficaces (SOMC).

## 1.2 Préparation et caractérisation des catalyseurs

### 1.2.1 Choix du support

Le choix du support est primordial car il peut être inerte, comme pour la silice, ou participatif, comme pour l'alumine [25]. Dans l'équipe COMS<sup>2</sup>, les catalyseurs greffés sur la silice ont été utilisés dans la réaction de métathèse des oléfines, la polymérisation des oléfines, l'activation des alcanes [24] ainsi que l'activation de l'azote moléculaire [26]. L'alumine a été utilisée avec succès pour la métathèse des alcanes et des études théoriques récentes ont montré que la surface participait à la réaction [27, 28]. Nous allons uniquement nous focaliser sur des systèmes greffés sur silice.

La silice (Aerosil®) est un support de choix, car non poreuse et facilement accessible. Elle est composée de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , de ponts siloxanes  $(-\text{Si}-\text{O}-)_n$  ainsi que de silanols ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) à la surface. Les ponts siloxanes se définissent comme des cycles d'enchaînement  $(-\text{Si}-\text{O}-)_n$  caractérisés par leur taille  $n$  (1, 2, ...). Dans notre étude, la silice est amorphe et donc, composée de siloxanes de tailles différentes distribués aléatoirement. Les sites en surface, utilisés ensuite pour le greffage du complexe métallique, sont appelés silanols ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ). Les différents types de silanols possibles sont présentés sur la figure 1.3, qui distingue les silanols isolés, vicinaux (voisins) et géminaux (hydroxyles portés par le même Si). La silice Aerosil® est composée de tous ces types de silanols en quantité différente sur la surface. Cependant, il est possible de contrôler leur concentration en fonction de la température [29]. Ce processus de prétraitement thermique de la silice est la déshydroxylation (abordée en détails dans le chapitre 2), permettant d'obtenir une densité connue des différents types de silanols en surface.

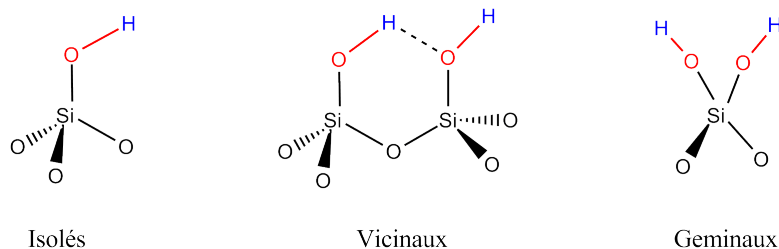


FIGURE 1.3 – Trois types de silanols existants sur une surface de silice.

Dans le cadre de cette étude, la silice est traitée à 700°C sous vide, conduisant à une densité de silanols isolés de 0,7/nm<sup>2</sup> [30]. Ces silanols isolés sont distribués statistiquement à la surface et séparés d'environ 13 Å. La position de ces sites uniques, qui seront les sites d'attache du complexe, permet de s'affranchir d'interactions entre complexes organométalliques (distance entre deux sites greffés supérieure à 10 Å). Ainsi par la température de prétraitement, il est possible de contrôler le nombre potentiel de sites de greffage et d'obtenir des complexes métalliques relativement isolés les uns des autres.

Divers exemples [31, 32, 33, 24] ont montré que la température de prétraitement joue un rôle

sur le mode de greffage du complexe (suivant le type de silanols) et par conséquent sur la réactivité du complexe. Ce point ne nous concernera pas pour notre étude.

### 1.2.2 Choix du précurseur moléculaire

Les précurseurs moléculaires étudiés par Basset, Copéret et collaborateurs sont des complexes alkylidènes de type Schrock de métaux  $d^0$  (Mo, W, Re, Ta). Les premiers fragments métalliques greffés sur silice sont des complexes du rhénium. Les mesures ont révélé qu'ils sont de meilleurs catalyseurs de métathèse des oléfines que leur analogues moléculaires (systèmes isostructuraux et isoélectroniques) [34, 35, 36]. Cependant, ces catalyseurs subissent une rapide désactivation lors de la métathèse et ont une sélectivité réduite (ils ne favorisent pas le produit souhaité par rapport aux produits secondaires). Les expérimentateurs ont alors décidé de porter leurs efforts sur des métaux du groupe 6, plus particulièrement sur le molybdène, au vu de l'efficacité de ce catalyseur en solution [19]. Le catalyseur supporté de molybdène a une activité comparable à son analogue moléculaire mais un temps de vie supérieur. Le design, en terme de synthèse de ligands, de ces complexes de Mo a permis d'augmenter leur activité, leur sélectivité et leur stabilité en métathèse. Notamment, le changement d'un ligand néopentyl ( $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) par un pyrrolyle ( $-\text{NC}_4\text{H}_4$ ) augmente l'activité et la stabilité du catalyseur [37, 38, 39]. Des complexes isoélectroniques du molybdène à base du tungstène (W) sont plus stables mais moins actifs que leurs analogues supportés de Mo [40]. Le complexe de tantale caractérisé sur la silice est actif dans la métathèse des alcanes [41].

### 1.2.3 Techniques de caractérisation en Chimie Organométallique de Surface

La synthèse « d'assemblage » du précurseur moléculaire sur le support se réalise dans ces conditions : la silice déshydroxylée est immergée dans une solution contenant le complexe moléculaire organométallique et le solvant dans des conditions douces (température ambiante pendant 2h) ; puis lavée et séchée sous vide pendant 1h. À la suite de la synthèse, il est nécessaire de caractériser l'espèce greffée sur support afin de vérifier que le procédé ait fonctionné. Les techniques de caractérisation donnent des informations sur le mode de greffage et sur la sphère de coordination du complexe organométallique supporté. En premier lieu, pour vérifier que le complexe soit bien greffé sur le support, la spectroscopie infrarouge (IR) et l'analyse en masse sont des méthodes adaptées. Lors du processus de greffage, la bande  $\nu_{OH}$  sur le spectre IR, correspondant à la signature des silanols, disparaît. Quant à l'analyse en masse, elle permet de suivre l'évolution de la quantité de ligand (en masse) au cours du greffage. À titre d'exemple, pour le complexe moléculaire  $[\text{Re}(\equiv\text{CtBu})(=\text{CHtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_2]$ , la quantité du ligand néopentyle est d'environ 1 mol/Re greffé lors du processus, ce qui correspond finalement au remplacement d'un ligand néopentyle (sur les deux disponibles) par le site d'attache [36]. En deuxième lieu, la sphère de coordination du métal est caractérisée en couplant la RMN du solide et la spectroscopie EXAFS. La spectroscopie RMN du  $^{13}\text{C}$  donne de l'information

sur les différents ligands entourant le métal, étant donné que les déplacements chimiques de carbone  $sp^3$  (alkyle),  $sp^2$  (alkylidène) et  $sp$  (alkyldyne) sont distincts. La spectroscopie EXAFS complète ces informations sur les distances interatomiques, ainsi que le nombre de coordination du métal.

#### 1.2.4 Mise en évidence expérimentale d'interactions complexe-silice

Les informations données par EXAFS concernent l'environnement atomique d'un élément donné (dans notre cas le carbone et l'oxygène) et plus particulièrement les distances interatomiques. Connaissant un atome X, il est possible de connaître le nombre de ses voisins (et en général la nature) et les distances qui les séparent de X, par EXAFS. L'hypothèse de la structure et la connaissance des distances habituelles entre atomes permettent d'attribuer les distances EXAFS. Dans ces conditions d'analyse pour les complexes greffés du rhénium, un atome d'oxygène de la surface de silice a été localisé à une distance de 2,42 Å et attribuée à une interaction secondaire Re-O [36]. Cet oxygène n'appartient pas au bras de greffage reliant la surface au complexe. Cette distance Re-O courte suggère un rapprochement du métal sur la surface et donc des interactions non covalentes. Une distance courte équivalente a été observée pour d'autres complexes mais à des valeurs plus grandes, comme 2,64 Å pour le complexe de tantale [41]. À l'heure actuelle, cette interaction n'a été retrouvée dans aucune modélisation et reste donc sans interprétation.

En parallèle au support de silice, l'alumine  $Al_2O_3$  joue un rôle de protagoniste avec le complexe. En effet, l'alumine a des défauts (Al en coordinence 4, 3 et 5) considérés comme des acides de Lewis [42, 43]. Ces divers défauts peuvent participer au mode de greffage du complexe, greffage dépendant de la température de prétraitement comme pour la silice. Ils conduisent à différentes possibilités de greffage (pas un seul et unique site comme la silice) pouvant avoir un effet sur la stabilité, la réactivité du complexe [25]. Le couplage théorie-expérience a mis en évidence le rôle du support dans le cas de l'alumine.

De surcroît, une récente étude en RMN du solide a montré une différence de comportement dynamique d'un système greffé sur deux supports différents [44]. La molécule deutérée ( $-SiD(CH_3)_2$ ) a été greffée sur deux surfaces de silice ayant des porosités différentes. La première silice, SBA-15, est mésoporeuse et composée de pores dont la taille est d'environ 6 nm, contrairement à l'Aerosil® non poreuse (silice utilisée dans notre étude). Les distributions d'arc (en accord avec les spectres RMN), c'est-à-dire la rotation du système autour des liaisons  $Si-O_{bras}$  et  $O_{bras}-Si_{surface}$ , montrent une différence de mouvement de la molécule greffée entre les deux supports. Pour SBA-15, la rotation du système varie entre 0 et 100°. À l'inverse, la molécule tourne complètement autour du pied d'attache (0-360°) sur l'Aerosil®. Cette preuve d'un mouvement différent du système deutéré est attribuée à la morphologie du support. En d'autres termes, la dynamique de la molécule greffée est sensible à la topologie du support (distribution des pores, rugosité, ...) en raison de possibles interactions à longue distance complexe-support. Par ailleurs, il semblerait que les méthyles de cette espèce privilégieraient une orientation particulière vers la surface. Cette organisation dans l'espace est interprétée

comme une possible interaction de van der Waals méthyle-surface, en raison d'une plus grande polarisabilité du méthyle par rapport au deutérium.

Actuellement, de nouvelles techniques en RMN du solide, par polarisation nucléaire dynamique (DNP) sont mises en place pour caractériser le support à proximité du site de greffage [8, 45]. Notamment, pour un complexe de ruthénium, cette technique a permis d'obtenir des corrélations sur les spectres 2D ( $^{29}\text{Si}$  -  $^1\text{H}$ ), synonymes de la proximité (dans l'espace) de protons de l'aryle (groupement du ligand) et les siliciums de la surface [9]. Ces récentes analyses sont très rapides et peuvent apporter des informations supplémentaires de la proximité du complexe sur le support.

**En résumé, les données expérimentales (EXAFS et RMN du solide) actuelles suggèrent une proximité du complexe greffé à son support. Cette proximité pourrait s'interpréter par des interactions faibles complexe-support. L'objectif de ce chapitre est d'utiliser les méthodes de la chimie théorique pour analyser ces interactions complexe-surface.**

### 1.2.5 Déroulement de ce chapitre

Au cours de ce chapitre, nous allons focaliser nos propos sur les interactions faibles qui sont responsables des interactions que nous cherchons à comprendre.

Dans un premier temps, nous allons exposer les méthodes de chimie quantique qui incluent ces effets à longue distance, les interactions de van der Waals. Les méthodes que nous avons utilisées sont essentiellement centrées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, dont le principe et ses approximations sont brièvement décrits. Pour visualiser ces interactions, une méthode basée sur l'analyse de la densité électronique est également utilisée et le principe développé dans cette partie méthodologie.

Dans un deuxième temps, des résultats préliminaires sont discutés pour un modèle moléculaire, composé du complexe organométallique greffé sur un modèle de la silice. Divers modèles du support sont décrits et comparés à des données expérimentales afin de les valider. Nous allons discuter, ensuite, des conséquences des interactions faibles sur les propriétés structurales et énergétiques pour trois complexes organométalliques greffés sur deux modèles de silice. Au cours de cette analyse, les résultats en fonction du modèle et de la nature des ligands sont examinés. La dernière partie de ces résultats aborde l'influence de ces nouvelles méthodes incluant les effets de dispersion, ainsi que l'influence d'un modèle de silice plus élaboré que celui des travaux précédents, quant au mécanisme de métathèse.

## 1.3 Les interactions de van der Waals

Les interactions de van der Waals sont omniprésentes dans les domaines de la chimie, biologie et physique. En chimie, elles sont responsables de la cohésion d'un cristal non ionique, de la cohésion de matériaux graphitiques (interaction entre feuillets de graphène), de la structure

des liquides, de la chimie supramoléculaire (auto-assemblage de molécules « hôte-récepteur » dû aux interactions faibles), .... En biologie, elles sont responsables de la structure de l'ADN, de l'interaction protéines-récepteurs, ...

### 1.3.1 L'origine des interactions intermoléculaires

La matière condensée met en évidence l'existence de forces attractives entre molécules/atomes responsables de la cohésion du solide. En 1873, van der Waals fut le premier à inclure les effets de dispersion dans l'équation des gaz parfaits et reçut en 1910 le prix Nobel pour cette découverte. Cette loi met en relation la pression et les forces attractives des entités qui le composent (la pression d'un gaz diminue suite aux forces attractives entre entités). C'est à partir de cette théorie que l'idée de forces intermoléculaires à longue portée fut née.

Les forces de van der Waals se décomposent en trois forces attractives dont l'énergie totale varie en  $1/R^6$  :

$$E_{VDW} = E_{Keesom} + E_{Debye} + E_{London} \quad (1.1)$$

- $E_{Keesom}$  est l'énergie de Keesom (ou forces d'orientation) : l'énergie d'interaction entre deux molécules, séparées par une distance  $R$ , ayant chacune un moment dipolaire permanent  $\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2$ . L'énergie d'interaction est proportionnelle aux carrés des moments dipolaires et inversement proportionnelle à la température  $T$ .

$$E_{Keesom} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kT} \frac{1}{R^6} \quad (1.2)$$

- $E_{Debye}$  est l'énergie de Debye (effets d'induction) : l'énergie d'interaction entre une molécule A possédant un moment dipolaire  $\vec{\mu}_A$  engendre un moment dipolaire induit sur une autre molécule B. Ce moment dipolaire induit est une conséquence de la polarisabilité de la molécule  $\alpha_B$ . L'énergie de Debye est proportionnelle au carré du moment dipolaire de la molécule A, de la polarisabilité de la molécule B telle que :

$$E_{Debye} = -\mu^2\alpha \frac{1}{R^6} \quad (1.3)$$

- $E_{London}$  est l'énergie de London (effets de dispersion) : l'énergie d'interaction entre deux dipôles instantanés de molécules suite à la polarisation mutuelle des molécules. Elle est donc proportionnelle aux polarisabilités des molécules  $\alpha_1, \alpha_2$  :

$$E_{London} = -\alpha_1\alpha_2 \frac{1}{R^6} \quad (1.4)$$

Cette dernière interaction permet d'expliquer la cohésion des phases condensées dans le cas de molécules apolaires, tandis que les deux premières font intervenir au moins une molécule polaire. Finalement, à partir de ces différentes composantes l'énergie d'interaction de van der Waals peut également s'écrire très simplement comme :

$$E_{vdw} = -\frac{C_{vdw}}{R^6} \quad (1.5)$$

où le coefficient  $C_{vdw}$  dépend des diverses interactions présentées précédemment.



Les interactions de van der Waals posent alors un problème : comment les inclure dans les théories de chimie quantique et plus particulièrement dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans la suite, nous allons détailler très succinctement les grandes lignes de la théorie de la fonctionnelle de la densité, puis nous allons nous attacher à savoir quelles méthodes existent pour traiter la dispersion en chimie théorique.

### 1.3.2 Vers la théorie de la fonctionnelle de la densité

En chimie quantique, la description de la structure électronique passe par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps établie dans les années 20 :

$$H\psi = [T + V_{ne} + V_{ee}]\psi = E\psi \quad (1.6)$$

où  $H$  est l'hamiltonien,  $\psi$  la fonction d'onde,  $E$  l'énergie totale du système,  $T$  l'opérateur énergie cinétique,  $V_{ne}$  le potentiel d'interaction noyau-électron et  $V_{ee}$  le potentiel répulsif électron-électron. Nous ne développerons pas plus les méthodes de résolution de cette équation autrement qu'en signalant la nécessité d'approximation et en particulier celle de Born-Oppenheimer [46], qui permet de traiter uniquement le comportement des électrons et de s'affranchir de celui des noyaux.

#### 1.3.2.1 Bases d'orbitales atomiques

Dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer, la fonction d'onde électronique dépend de manière paramétrique de la position des noyaux, supposés fixes. De façon générale, la fonction d'onde électronique est développée sur un jeu de fonctions monoélectroniques, les orbitales, elles-mêmes développées sur un jeu de fonctions de base.

Dans l'approche LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbital*), chaque orbitale moléculaire (OM) est développée comme une combinaison d'orbitales atomiques (OA). Une description exacte des OM serait obtenue avec une base complète, c'est-à-dire avec une infinité d'OA. En pratique, il existe de manière non exclusive deux grandes classes de fonctions décrivant les OA : les Orbitales de Type Slater (STO) [47] et les Orbitales de Type Gaussiennes (GTO) [48].

Les orbitales de Slater ont été les premières développées en chimie quantique dans le cas des hydrogénoïdes :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_l^m(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (1.7)$$

où  $N$  est une constante de normalisation, les fonctions  $Y_l^m$  sont les harmoniques sphériques,  $r$  est la distance de l'électron au noyau,  $\zeta$  est la charge effective du noyau déterminée par les règles empiriques de Slater. La forme mathématique de ces orbitales conduit à des difficultés pour le calcul de certaines intégrales coulombiennes.

Une alternative aux orbitales de Slater est d'utiliser des fonctions gaussiennes (GTO). L'avantage mathématique d'une fonction gaussienne est que le produit de deux gaussiennes est une gaussienne, facilitant ainsi le calcul analytique des intégrales. Les orbitales GTO sont décrites par l'équation (1.8) :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_l^m(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r^2} \quad (1.8)$$

Un des inconvénients des GTO est leur mauvaise description de la fonction d'onde au voisinage du noyau, conséquence de leur comportement différent à l'origine comparée aux STO. Pour contourner ces problèmes, une orbitale de Slater peut être remplacée par une combinaison linéaire de plusieurs fonctions gaussiennes, dont les paramètres sont ajustés pour être les plus proches de l'orbitale de Slater. Par exemple, pour la base STO-3G, minimale, chaque OA est contractée sur trois fonctions gaussiennes, dont les coefficients de contraction sont optimisés de façon à reproduire au mieux une orbitale de Slater. Des bases beaucoup plus larges sont, en général, utilisées et elles peuvent être complétées par des fonctions de polarisation, ou des orbitales diffuses, qui contribuent à augmenter la qualité de la base.

### 1.3.2.2 Pseudo-potentiels

Dans le cas des atomes lourds, le traitement explicite des électrons de cœur et le grand nombre de fonctions de base nécessaire à leur description pénalise l'effort calculatoire. Si l'on n'est pas directement intéressé à des propriétés liées aux électrons de cœur, il peut être judicieux de n'avoir pas les à décrire explicitement, mais de se limiter uniquement à la description explicite des électrons de valence. Les potentiels effectifs de cœur consistent à mimer l'effet sur la valence des électrons de cœur par un potentiel, en l'absence de traitement explicite de ces derniers. L'utilisation de ces pseudo-potentiels permet en outre d'inclure indirectement et a posteriori certains effets tels que les effets relativistes scalaires ; en effet ces potentiels effectifs sont le plus souvent paramétrés à partir de calculs atomiques relativistes.

### 1.3.2.3 Les méthodes de chimie quantique

**Hartree Fock (HF)** En 1930, la méthode Hartree Fock (HF) [49] est apparue comme une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger. La fonction d'onde prend la forme d'un déterminant de Slater de fonctions monoélectroniques, les orbitales, et l'opérateur de Fock décrit un champ moyen de particules indépendantes. Cette méthode ne traite pas la corrélation électronique.

**La corrélation électronique** La corrélation électronique décrit l'interaction « instantanée » entre les électrons d'un système. En HF, le mouvement d'un électron est influencé par le champ moyen créé par les autres électrons, et néglige donc cette interaction « instantanée ». L'énergie de corrélation est définie comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie limite HF obtenue avec une base complète. De très nombreuses méthodes ont été développées

pour tenir compte de la corrélation électronique. Nous allons nous intéresser, par la suite, aux méthodes provenant de la théorie de la fonctionnelle de la densité, méthodes que nous avons principalement utilisées au cours de cette thèse ; notons toutefois qu'il existe un grand nombre de méthodes, dites de fonction d'onde, permettant d'inclure ces effets de corrélation électronique à la suite d'un traitement HF.

**Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)** Il faudra attendre les années 1960 pour voir apparaître : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), méthode de chimie quantique actuellement très employée. L'idée générale de la DFT est de remplacer la fonction d'onde par la densité comme élément de base du calcul. Elle s'inspire des travaux de Thomas et Fermi [50, 51] qui ont démontré que, pour un gaz homogène d'électrons, l'énergie était une fonctionnelle de la densité.

En 1964, Hohenberg et Kohn ont démontré deux théorèmes fondamentaux de la DFT [52]. Le premier théorème établit que la densité à l'état fondamental détermine un seul et unique potentiel externe, par conséquent toutes les propriétés sont accessibles si l'on connaît cette densité à l'état fondamental. Le deuxième théorème établit que l'énergie est une fonctionnelle de la densité. Si l'expression de la fonctionnelle exacte était connue, alors il serait possible de déterminer l'énergie exacte grâce au principe variationnel. Toutefois les théorèmes d'Hohenberg et Kohn ne donnent aucune information sur l'expression de cette fonctionnelle, ni comment minimiser l'énergie  $E_0$  à partir d'une fonctionnelle  $F[\rho]$ . C'est pourquoi, en 1965, Kohn et Sham ont proposé une méthode pour déterminer  $E_0$  en fonction de  $\rho_0$ . Ils ont repris l'idée que l'énergie peut être déterminée pour un système de particules indépendantes (système fictif) et ont postulé que ce système a la même densité que le système réel [53]. L'énergie est finalement décrite par les termes d'énergie cinétique (système fictif), de potentiel externe (interactions noyaux-électrons), de potentiel coulombien classique (électron-électron) et par un potentiel d'échange-corrélation. Ce potentiel d'échange-corrélation vise à prendre en compte, entre autres, la corrélation électronique. La résolution des équations Kohn Sham est un processus itératif auto-cohérent.

Un des enjeux de la DFT est de développer des fonctionnelles d'échange-corrélation  $V_{xc}$  performantes [54].

**Approximations** L'idée générale du développement de ces fonctionnelles pourrait se résumer ainsi : comme l'énergie est une fonctionnelle de la densité, il est possible de réécrire cette fonctionnelle selon un développement de Taylor de la densité. Le développement à l'ordre 0 correspond à l'approximation LDA (*Local Density Approximation*). Un développement au premier ordre fait apparaître un terme de type « gradient de la densité » et correspond donc à l'approximation GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Un développement au deuxième ordre fait apparaître le laplacien de la densité, soit l'approximation meta-GGA.

**LDA (*Local Density Approximation*)** Dans l'approximation LDA, la densité électronique hétérogène est « découpée » selon une grille. La contribution à l'énergie totale de chaque élément de volume de cette grille est déterminée comme étant égale à l'énergie du gaz homogène d'électron de même densité.

L'énergie d'échange corrélation est alors considérée comme une quantité locale à un point  $r$ . Notons ici que les travaux de Thomas, Fermi et Dirac avaient conduit à l'expression d'une fonctionnelle analytique pour la contribution d'échange. Concernant l'énergie de corrélation, des résultats précis obtenus à partir de calculs Monte-Carlo quantiques réalisés par Ceperley et Alder [55], ont été interpolés, conduisant ainsi à une forme analytique de la fonctionnelle d'énergie de corrélation pour un gaz homogène d'électrons [56].

**GGA (*Generalized Gradient Approximation*)** La densité électronique des composés moléculaires et atomiques est généralement non homogène. L'approximation GGA reprend l'expression de LDA mais en prenant en compte des termes d'ordre supérieurs, c'est-à-dire en ajoutant le gradient de densité. Ainsi, ce gradient permet de prendre en compte la variation de densité dans l'espace. Comme pour l'approximation LDA, il est courant de séparer l'énergie d'échange corrélation en un terme d'échange et de corrélation, chacun faisant l'objet de différentes paramétrisations et sont ensuite combinés pour former de nouvelles fonctionnelles [57, 58, 59, 60]. Toujours dans le but d'améliorer ces fonctionnelles GGA, il est possible d'ajouter encore le laplacien de la densité pour améliorer la description de la densité électronique. Ce sont les fonctionnelles de type meta-GGA [61].

**Fonctionnelles Hybrides** En ce qui concerne les propriétés chimiques, les fonctionnelles LDA ont tendance à surestimer les énergies de liaison [62] à l'inverse des fonctionnelles GGA, qui les améliorent par rapport à l'expérience. Cependant les fonctionnelles GGA ne permettent pas de prédire de façon satisfaisante les structures des molécules, la longueur des liaisons étant le plus souvent surestimées [63]. De nouvelles fonctionnelles ont donc été développées pour améliorer les résultats. Le principe des fonctionnelles hybrides est de reprendre le potentiel d'échange-corrélation GGA et d'y rajouter une partie de l'échange déterminée par la théorie HF. Par exemple, Becke a proposé de combiner la partie échange HF, LDA et GGA et la corrélation LDA et GGA [64]. L'expression finale fait intervenir des coefficients, paramètres semi-empiriques, qui donnent différents poids à ces corrections. Parmi les nombreuses fonctionnelles hybrides, la méthode B3-LYP est l'une des plus utilisée et comprend 20% d'échange HF [64, 59]. Ces méthodes offrent un bon compromis entre précision et temps de calcul.

### 1.3.3 L'inclusion des effets de dispersion dans les méthodes DFT

#### 1.3.3.1 Comment les inclure en DFT ?

Les fonctionnelles d'échange-corrélation ne sont pas adaptées pour modéliser les interactions faibles dans un système, à de rares exceptions. En effet, divers exemples de la littérature

[65, 66] ont montré que certaines fonctionnelles (PW91 et B971 dans ce cas) prédisaient des interactions attractives pour des dimères de benzène. L'origine de cet artefact provient du terme d'échange de la fonctionnelle GGA mal décrit [67]. Le terme d'échange  $V_x$  en DFT devrait, dans l'idéal, conduire dans le cas des dimères à la répulsion entre les deux fragments benzène. Quant aux interactions attractives non covalentes, elles résultent du caractère corrélé des électrons, en partie décrit par le terme de corrélation  $V_c$  de la fonctionnelle. Ce phénomène de dispersion est donc un effet à longue portée.

En règle générale, les fonctionnelles usuelles ne sont pas adaptées pour traiter les effets à longue portée. Néanmoins, il devient possible d'inclure ces interactions : soit en modifiant la fonctionnelle, soit en ajoutant un paramètre supplémentaire de dispersion. Ces implémentations d'effets de dispersion en DFT vont être présentées par la suite [65, 68].

**La modification de la fonctionnelle (vdw-DF // DF paramétrés)** Dans ces méthodes, l'expression de l'énergie d'échange-corrélation est modifiée par l'ajout d'un terme supplémentaire non local  $E_c^{NL}$  décrivant l'énergie de dispersion. Ce terme décrit les interactions à longue portée mais contribue également à la corrélation entre deux électrons proches (courte portée). Cette correction est basée sur une fonctionnelle de type LDA corrigée par le gradient de la densité. Les premières versions vdw-DF décrivaient une correction de gradient pour une faible variation de densité [69]. Une dernière version (vdw-DF2) a été proposée par Lee [70] et améliore la correction de ce gradient pour une plus large variation de densité (comportement asymptotique en  $R^{-6}$ ). D'autres versions récentes se sont appuyées sur cette correction comme les fonctionnelles VV9 et VV10 développées par Vydrov [71, 72].

D'autres méthodes de fonctionnelles paramétrées (DF paramétrées) ont été développées par d'autres groupes, une famille assez utilisée regroupant les fonctionnelles meta-GGA M0XX de Truhlar [73, 74]. D'après la revue de Johnson [65], ces fonctionnelles paramétrées n'incluent pas une bonne correction de dispersion, car elles n'ont pas de sens physique. En outre, la paramétrisation complexe de la famille « Minnesota » peut parfois engendrer des erreurs et des artefacts conduisant, par exemple, à des minima artificiels [66]. En général, ces méthodes « DF paramétrées » ne sont pas recommandées pour l'étude de systèmes étendus, tels que les phases condensées ou les biomolécules, dans lesquels la contribution de longue portée est non négligeable.

**Méthodes DFT-D (DFT-Dispersion)** L'idée générale des méthodes DFT-D est d'ajouter à l'énergie calculée en DFT une correction semi-classique de dispersion ( $E^{DFT-D} = E_{KS}^{DFT} + E_{disp}$ ). Cette idée n'est pas récente car elle a été suggérée dans les années 1970 pour la méthode Hartree Fock [75]. La forme générale de la correction de dispersion peut être décrite selon l'équation suivante (en incluant uniquement des termes à 2-corps) :

$$E_{disp}^{DFT-D} = - \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{damp}(R_{AB}) \quad (1.9)$$

où  $C_n^{AB}$  est le coefficient de dispersion à l'ordre  $n = 6, 8, 10, \dots$  pour la paire d'atome A-B,  $R_{AB}$  est la distance internucléaire,  $s_n$  est un facteur d'échelle dépendant de la fonctionnelle utilisée (cela décrit l'asymptote des interactions à longue portée) et  $f_{damp}$  est une fonction d'atténuation pour éviter une divergence avec les interactions à courte portée (cela décrit la limite courte/longue portée). Grimme et collaborateurs ont développé cette correction de dispersion tout d'abord à l'ordre 6 avec une première version en 2004 (DFT-D1) [76], réactualisée en 2006 (DFT-D2) [77]. La troisième version (DFT-D3) est disponible depuis 2010 et intègre les contributions de dispersion  $n$  d'ordre 8 et 10 [78]. Ces coefficients paramétrés pour un grand ensemble d'éléments ont été obtenus à partir de calculs *ab initio*, prenant en compte la polarisabilité des atomes. La connectivité des atomes a été prise en compte par Grimme dans sa dernière version (DFT-D3), en calculant non plus la polarisabilité des atomes indépendants mais celle d'une molécule. Ainsi, il est possible de distinguer des carbones  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp$ .

Ces méthodes DFT-D ne modifient pas directement la densité, les rendant inadaptées dans certains cas (adsorption de molécules sur des surfaces métalliques, systèmes à transfert de charge, ...).

**Avantages et défauts des méthodes DFT paramétrées et DFT-D** Les avantages et défauts de ces méthodes DFT incluant la dispersion sont résumés dans la table 1.1, inspirée de l'article de revue de Grimme [68]. Dans le but de comparer les propriétés thermochimiques, cinétiques et interactions non covalentes de ces différentes méthodes, un ensemble de molécules de référence a été proposé par Grimme [79, 80].

Le terme non local correctif de vdw-DF (VV10) a été repris par Grimme dans le cas de fonctionnelles GGA et hybrides et comparé avec la DFT-D3 [79]. Le bon accord (0-2 kcal/mol) entre ces deux méthodes est satisfaisant pour les différentes propriétés énoncées précédemment. Les auteurs de cet article [79] conseillent d'optimiser les géométries en DFT-D3 et de faire un calcul « simple point » sur cette structure avec vdw-DF. L'introduction de la dispersion en DFT-D3 est négligeable en temps de calcul par rapport à la DFT, au contraire des méthodes vdw-DF (en raison de l'ajout du terme correctif à la fonctionnelle). Cependant, les méthodes vdw-DF ont un sens physique plus satisfaisant que les méthodes DFT-D, car la correction de dispersion est directement incluse dans la fonctionnelle (moins empirique que de l'ajouter à l'énergie DFT) (table 1.1). Même si les méthodes vdw-DF semblent prometteuses, elles sont encore récentes et nécessitent donc des approfondissements et des développements. Elles n'ont pas été choisies pour notre étude, car elles n'étaient pas disponibles au début de ce travail de thèse.

Dans le cas des méthodes DFT-D3, le choix de la fonctionnelle (LDA, GGA, hybride) peut avoir des conséquences pour l'estimation des propriétés thermochimiques : les fonctionnelles LDA ne sont pas adaptées car les chaleurs de réaction (en LDA-D3) sont surestimées par rapport aux autres approximations GGA-D3 ou hybrides-D3 [80]. Les fonctionnelles paramétrées meta-GGA M0XX ont également été comparées aux DFT-D3 pour l'estimation de grandeurs thermochimiques, qui sont similaires entre ces deux méthodes [68].

Propriétés	vdw-DF	DF	DFT-D
Comportement en $R^{-6}$	Oui	Non	Oui
Complexité de la méthode	Haute	Moyenne	Faible
Effet électronique (WF, densité)	Oui	Oui	Non
Empirisme	Faible	Moyen	Moyen
Analyses : thermochimie, conformations, ...	Prometteuses	Moyennes	Bonnes

TABLE 1.1 – Propriétés des méthodes utilisées pour décrire les interactions faibles en DFT [68].

### 1.3.3.2 Méthodes à séparation de portée

La corrélation électronique de longue portée, décrivant les effets de dispersion, peut être prise en considération dans les méthodes de fonction d'onde « post Hartree-Fock » basées sur un traitement de type « interaction de configuration (IC) » ou bien sur un traitement perturbatif. Pour traiter au mieux la corrélation électronique, Savin et collaborateurs ont eut l'idée de combiner les avantages de la DFT (qui décrit bien les interactions à courte portée) et des méthodes de fonction d'onde (pour les interactions à longue portée) [81].

**Principe général** Pour les méthodes à séparation de portée, le potentiel biélectronique  $V_{ee}$  est scindé en un terme de courte et une contribution de longue portée, notés respectivement  $w^{sr}$  et  $w^{lr}$  :

$$V_{ee} = w^{sr} + w^{lr} \quad (1.10)$$

$$w^{sr} = \sum_{i < j} \frac{\operatorname{erfc}(\mu r_{ij})}{r_{ij}} \quad (1.11)$$

$$w^{lr} = \sum_{i < j} \frac{\operatorname{erf}(\mu r_{ij})}{r_{ij}} \quad (1.12)$$

où  $\operatorname{erf}$  est la fonction erreur standard et  $\operatorname{erfc}$  son complément ( $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$ ),  $r_{ij}$  la distance entre les électrons  $i$  et  $j$  et  $\mu$  la limite entre ces deux contributions (unité : inverse d'une distance). D'après la figure 1.4, lorsque  $r_{ij} \rightarrow 0$  l'interaction de courte portée  $w^{sr}$  décrit le potentiel coulombien, ce qui n'est pas le cas du terme de longue portée (proche de 1). Lorsque  $r_{ij} \rightarrow \infty$ , la contribution de longue portée décrit le potentiel de répulsion électronique, tandis que le terme de courte portée tend vers 0. On peut ainsi définir un rayon de coupure  $r_c$  ( $r_c = \frac{2}{\mu}$ ), pour lequel lorsque  $r_{ij} > r_c$  les interactions à courte portée sont négligeables ( $r_{ij} < r_c$  interactions à longue portée négligeables).

Pour les méthodes à séparation de portée, l'expression de l'énergie de l'état fondamental est alors décrite comme [82, 83] :

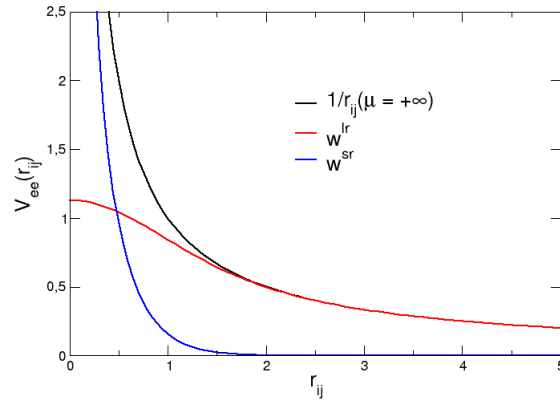


FIGURE 1.4 – Comportement de la fonction  $1/r_{ij}$  et des potentiels à courte et longue portée en fonction de  $r_{ij}$  ( $\mu = 0.5$ ).

$$E_0 = \min_{\rho} (E_0^{sr}[\rho]) + \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | T + V_{ne} + V_{ee}^{lr} | \psi \rangle \quad (1.13)$$

où  $E_0^{sr}[\rho]$ , le terme associé à l'énergie d'échange-corrélation « de courte portée » calculée via une fonctionnelle, s'ajoute à l'énergie déterminée par une méthode de fonction d'onde, où le potentiel de Coulomb a été remplacé par le potentiel de longue portée.

**Choix de la méthode à séparation de portée pour ce travail** Pour mettre en évidence les interactions faibles sur des systèmes moléculaires, nous avons choisi les méthodes DFT-D et DF paramétrée, mais également les méthodes à séparation de portée, qui nous serviront de référence. La méthode à séparation de portée choisie combine une fonctionnelle de courte portée GGA (PBE) à un traitement MP2 pour l'interaction de longue portée.

L'implémentation des gradients analytiques pour cette méthode sr-DFT/lr-MP2 a été réalisée par Chabbal [84], disponible dans le programme Molpro. La validité de cette méthode a été analysée pour un ensemble de molécules de référence, différents systèmes contenant des interactions faibles (liaisons hydrogène, effets de dispersion, transfert de charge et interactions dipolaires). Ces méthodes à séparation de portée offrent la possibilité de faire des calculs aussi précis que les méthodes de fonctions d'onde pour représenter des systèmes à interactions faibles avec un coût calculatoire réduit.

### 1.3.4 La visualisation des interactions non covalentes (NCI)

Ce paragraphe traite de la visualisation des interactions non covalentes par la méthode interprétative NCI (*Non Covalent Interactions*) développée dans le groupe de W. Yang [85]. Cette approche permet de visualiser les interactions faibles ou non covalentes à partir de l'analyse de la densité électronique d'un système.



La méthode NCI s'appuie sur la densité électronique  $\rho$  pour déterminer les interactions entre atomes. Plus particulièrement, elle traite le gradient réduit de la densité  $s(\rho)$  :

$$s(\rho) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (1.14)$$

La détermination des interactions faibles correspond aux faibles valeurs de densité et de gradient réduit obtenues en traçant le graphe  $s(\rho) = f(\rho)$  (à une valeur de densité proche de 0). L'approche peut s'illustrer de cette manière : dans le cas des liaisons covalentes la densité électronique des deux atomes se recouvre et reste relativement forte. Dans le cas des interactions faibles, le terme en  $\frac{1}{\rho}$  permet d'exacerber les zones de faible densité correspondant aux interactions faibles. La méthode NCI permet de distinguer des régions de l'espace entre atomes non liés, entre lesquels les interactions peuvent être attractives (liaisons hydrogène, van der Waals) ou répulsives. Un code couleur est utilisé pour préciser la nature des interactions, du bleu au vert pour les interactions attractives d'intensité décroissante et de l'orangé au rouge pour les interactions répulsives.

Le programme permettant cette analyse est NCIPLLOT [86]. La méthode est remarquablement stable par rapport à la méthode déterminant la densité. Il est ainsi possible de partir soit de la densité électronique déterminée par une méthode de chimie quantique, soit d'une densité « simplifiée » construite comme la somme de densités atomiques ; cette dernière possibilité correspond à l'approche « NCI promoléculaire ». Cette méthode permet l'analyse des interactions pour des systèmes de très grandes tailles. Finalement, l'analyse NCI permet à partir d'une structure, ou bien d'un ensemble de structures, de visualiser et localiser ces interactions non covalentes.

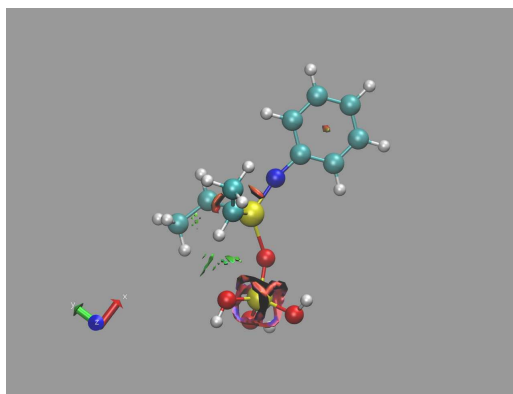


FIGURE 1.5 – Exemple d'une visualisation NCI. Bleu : interaction hydrogène (O–H ligand O–Si(OH)<sub>3</sub>) ; vert : interaction de dispersion (H<sub>méthyle</sub>–O<sub>siloxyle</sub>) ; rouge : interaction répulsive (aryle).

## 1.4 Modèles de silice : systèmes moléculaires

Dans les précédents paragraphes, nous avons exposé les outils théoriques disponibles pour mettre en évidence les interactions non covalentes. Pour mettre en application ces méthodes de chimie quantique, il est nécessaire d'avoir un système de petite taille ( $< 100$  atomes). Pour traiter le complexe organométallique greffé sur silice, nous devons donc choisir un modèle de silice raisonnable et pertinent, en accord avec les données expérimentales disponibles. Le sujet de cette partie concerne donc les modèles moléculaires de silice. Nous décrirons en particulier les grandeurs provenant de mesures expérimentales qui peuvent être utilisés pour valider des modèles théoriques.

### 1.4.1 Données expérimentales

La silice expérimentale est une nanoparticule (Aerosil®) non poreuse, dont la température de prétraitement de  $700^{\circ}\text{C}$  permet d'éliminer les silanols vicinaux et géminaux et de garder en moyenne un silanol isolé par nanomètre carré (figure 1.3). Ces caractéristiques de la surface de silice en fonction de la température proviennent de l'étude de Zhuravlev, dont les principes expérimentaux vont être détaillés [29, 87].

Zhuravlev s'est intéressé à la distribution des silanols, des ponts siloxanes en fonction de la température de prétraitement de la silice. Ces résultats se sont appuyés sur un grand nombre d'échantillons de silice (gel de silice, verres poreux, Aerosil®, ...). L'aire spécifique de la surface est déterminée par une méthode classique BET (Brunauer, Emmet, Teller), qui mesure l'adsorption de gaz (ici le krypton) sur le solide. Cette aire spécifique donne des indications sur la rugosité, la taille du solide, la porosité, ... Pour réussir à quantifier le nombre de silanols (-Si-OH) de surface, Zhuravlev a utilisé la méthode d'échange de deutérium (méthode DE). Cette manipulation consiste à introduire une quantité d'eau deutérée connue ( $\text{D}_2\text{O}$ ) sur la surface et de mesurer le rapport  $\frac{[H]}{[D]}$  dans la vapeur d'eau, après échange complet des deutériums (D) de l'eau avec les hydrogènes de la surface (les silanols). Cette méthode d'échange couplée à la spectrométrie de masse détermine la quantité d'hydrogène et de deutérium. Elle présente, cependant, des limites car elle ne permet pas de différencier les différents types de silanols (figure 1.3).

Pour distinguer les types de silanols, les spectroscopies IR et RMN du solide sont des méthodes d'analyse de choix. La table 1.2 présente les résultats à l'issue de ces analyses en fonction de la nature du silanol. Par IR, il est possible de différencier les silanols vicinaux ( $\nu_{\text{OH}} = 3660 \text{ cm}^{-1}$ ) des silanols isolés et géminaux, dont le pic associé à l'élongation de la liaison O-H est situé à  $3747 \text{ cm}^{-1}$  [88, 89]. La RMN du  $^{29}\text{Si}$  permet de distinguer les déplacements chimiques entre les silanols géminaux (-90 ppm) et isolés (-100 ppm) [90, 91] (table 1.2). Pour différencier les trois types de silanols, il faut donc coupler ces deux méthodes spectroscopiques.

À partir de ces différentes analyses, il est possible de déterminer la concentration des différents types de silanols en fonction de la température de prétraitement de la silice (table 1.3). La concentration en silanols diminue lorsque la température augmente, ces résultats seront

Silanol	$\nu_{OH}$	$\delta_{Si}$
Vicinal	3660	-100
Géminal	3747	-90
Isolé	3747	-100

TABLE 1.2 – Nombres d’onde associés à l’élongation O-H  $\nu_{OH}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et déplacements chimiques des Si  $\delta_{Si}$  (en ppm), caractéristiques des différents types de silanols.

expliqués dans le chapitre 2. La table 1.3 confirme l’utilisation de la température de 700°C pour obtenir un nombre restreint de site de greffage.

Température (°C)	Silanols totaux	Silanols isolés	Silanols géminaux	Silanols vicinaux
300	3,55	1,20	0,60	2,80
500	1,80	1,55	0,25	0
700	1,15	0,90	0,25	0
900	0,40	0,40	0	0
1100	0,15	0,15	0	0

TABLE 1.3 – Concentration des silanols (en  $\text{OH.nm}^{-2}$ ) en fonction de la température de pré-traitement de la silice [29].

## 1.4.2 Données théoriques

Les premières études théoriques sur ce type de catalyseurs ont été réalisées avec des modèles simplifiés de la silice, à savoir un ligand siloxy ( $-\text{Si}(\text{OR})_3$ ) [1]. D’autres modèles sont envisageables, les silsesquioxanes (POSS), modèles de cage [92, 24, 93, 94]. De ce fait, le modèle développé par Del Rosal et collaborateurs est une cage de 8 atomes de silicium [95, 31]. Différents modèles de cage ont été envisagés et se différencient par les groupements portés par les siliciums (soit des hydroxyles OH, soit des groupement  $\text{OSiH}_3$ ). Le modèle privilégié est composé d’un silicium portant un hydroxyle et ses trois siliciums voisins portant un groupement silyle ( $-\text{OSiH}_3$ ), validé par rapport aux données expérimentales.

### 1.4.2.1 Modèles moléculaires de la silice

Nous nous sommes donc inspirés de ces modèles simplifiés de silice ainsi que de leur validation. Le premier modèle que nous avons considéré est un cycle composé de trois atomes siliciums reliés par des ponts oxygènes pour former des siloxanes inspiré du modèle de Zwijnenburg [96]. Les siliciums sont dans un environnement tétraédrique et seulement l’un d’entre eux est un silanol (les deux autres siliciums sont saturés par des groupement  $\text{OSiH}_3$ ) (Cycle 3 Si sur la figure 1.6). Ce cycle est très flexible et les groupes terminaux ( $=\text{Si}(\text{OSiH}_3)_2$ ), peuvent interagir de façon artificielle avec le complexe greffé. Cette interactions artificielle est évitée en imposant des conformations aux bras, c’est-à-dire en formant un nouveau cycle au niveau des bras (Cycle 3 Si rigide sur la figure 1.6). Un second modèle a été examiné, un cycle à cinq

siliciums avec un silanol isolé (Cycle 5 Si sur la figure 1.6). Cependant, la structure optimale de ce modèle est très déformée, les cinq siliciums du cycle principal ne sont plus coplanaires. Du fait de sa trop grande flexibilité, ce modèle ne semble pas un bon choix pour la suite de l'étude. Le modèle de cage, proposé par Del Rosal, présente un silanol isolé entouré d'atomes de silicium saturés par un groupement  $\text{OSiH}_3$  (Cage 8 Si sur la figure 1.6). Le dernier modèle envisagé est une cage composée de 10 atomes de silicium avec un seul silanol isolé. Comme pour les modèles précédents, les autres siliciums sont saturés par des groupement  $\text{OSiH}_3$  (Cage 10 Si sur la figure 1.6).

Les atomes de silicium sont dans un environnement tétraédrique pour ces différents modèles de silice. De plus, ils sont symétriques ce qui permet au silanol isolé d'avoir un environnement homogène autour de lui. Il faut cependant se rappeler qu'il est nécessaire de veiller à éviter des interactions artificielles avec les groupes terminaux placés pour saturer les bords.

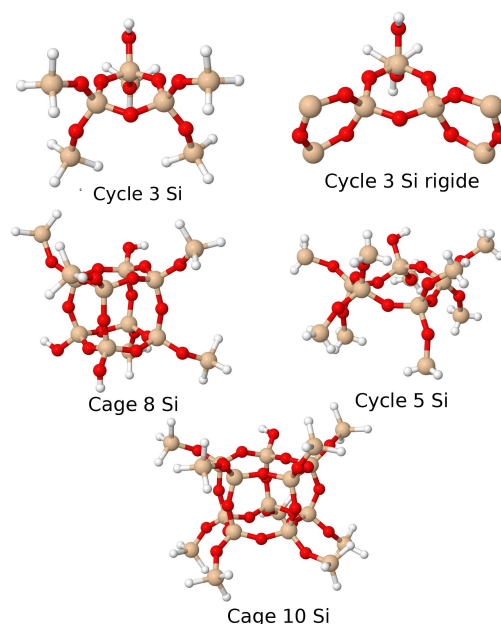


FIGURE 1.6 – Modèles moléculaires de la silice envisagés pour cette étude.

#### 1.4.2.2 Validation des modèles moléculaires

Pour valider ces modèles moléculaires de silice, contenant une fonction silanol, des fréquences de vibrations et des déplacements chimiques RMN ont été calculés et comparés aux valeurs expérimentales. Ces résultats sont présentés dans la table 1.4. La méthode de calcul est la DFT (B3PW91) avec une base double  $\zeta$  de valence (6-31G(d,p)) pour l'obtention de la fréquence d'élongation O-H du silanol isolé, ajustée par un facteur d'échelle de 0,9607 [97]. Pour le déplacement chimique du silicium Si, la base utilisée est de qualité triple  $\zeta$  de valence, augmentée de fonctions « tight » (pcS2), particulièrement optimisée pour la détermination de blindage magnétique nucléaire [98]. Le calcul du déplacement chimique ( $\delta = \sigma_{REF} - \sigma$ ) nécessite une

référence, le tétraméthylsilane (TMS), dont les propriétés sont ici déterminées au même niveau de théorie.

D'après la table 1.4, les déplacements chimiques  $\delta_{Si}$  calculés pour chacun des modèles reproduisent la valeur expérimentale moyenne de -100 ppm, avec un écart maximal de 7 ppm. Il est possible d'utiliser n'importe lequel de ces modèles. Nos résultats sont proches de ceux de Del Rosal qui a obtenu un déplacement chimique de -84 ppm pour un modèle de cage composé de 8 siliciums en utilisant une base triple  $\zeta$  de valence (cc-pVTZ) [95]. La base de Jensen utilisée ici (pcS-2) également de qualité triple  $\zeta$  permet d'améliorer ce résultat, car nous obtenons une valeur de -105 ppm plus proche de la valeur expérimentale de -100 ppm.

Le nombre d'onde associé au mode d'élongation O-H, calculé pour les différents modèles de silice (3776-3779  $\text{cm}^{-1}$ ) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (3747  $\text{cm}^{-1}$ ), exception faite du modèle de cycle à 5 Si (3574  $\text{cm}^{-1}$ ).

Modèles	$\delta_{Si}$	$\nu_{OH}$
Expérience	-100	3747
Cycle 3 Si	-95	3776
Cycle 3 Si rigidifié	-98	3777
Cycle 5 Si	-98	3574
Cage 8 Si	-105	3779
Cage 10 Si	-107	3777

TABLE 1.4 – Comparaison théorie/expérience des données spectroscopiques IR ( $\nu_{OH}$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et RMN du  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta_{Si}$  en ppm) pour les différents modèles moléculaires de silice.

Pour conclure, l'influence de la nature du modèle de silice pour le déplacement chimique du silicium porteur du groupe hydroxyle et pour le nombre d'onde associé au mode d'élongation O-H est modeste. Tous les modèles semblent donc pertinents sur ces critères. Nous avons donc sélectionné les modèles offrant le moins de flexibilité pour éviter les artéfacts. Il s'agit du cycle 3 Si, rigidifié, et de la cage à 8 Si. La cage 10 Si aurait également pu être retenu.

## 1.5 Conséquences de la présence des interactions faibles sur la structure des complexes greffés

À présent, nous allons nous intéresser aux structures des complexes greffés sur les modèles de silice sélectionnés. Les complexes alkylidènes de molybdène (Mo), de tungstène (W) et de rhénium (Re) ont été choisis, car ils ont fait l'objet d'études structurales et d'études de réactivité. Les complexes de molybdène et de tungstène sont isostructuraux : ils possèdent chacun des ligands alkylidène, alkyle et imido (figure 1.7). Les systèmes expérimentaux sont simplifiés pour notre modélisation en réduisant la taille des ligands : les substituants tertio-butyles du ligand alkylidène  $R_1$  et du ligand alkyle  $R_3 = \text{CH}_2\text{tBu}$  sont remplacés par des méthyles ( $R_1 = \text{CH}_3$  et  $R_3 = \text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Le groupement 2,6-isopropylphényle ( $R_2$ ) porté par le ligand imido est substitué soit par un aryle ( $R_2 = \text{Ar}$ ), soit par un méthyle ( $R_2 = \text{CH}_3$ ).

Dans le cas du Re, les mêmes simplifications de ligands sont réalisées (figure 1.7).

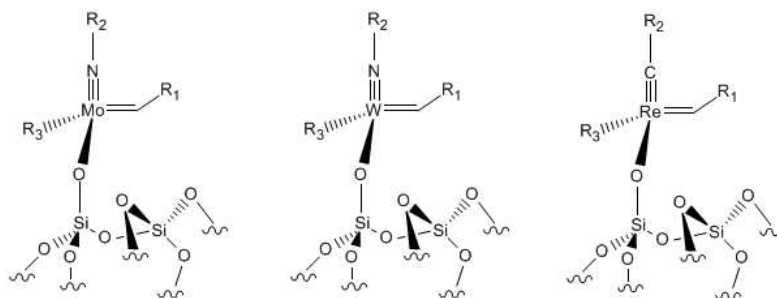


FIGURE 1.7 – Complexes greffés sur les différents modèles de silice avec une simplification des ligands :  $R_1 = \text{CH}_3$  ;  $R_2 = \text{CH}_3$ , Ar et  $R_3 = \text{CH}_2\text{CH}_3$ .

La structure d'équilibre de ces différents systèmes a été obtenue en DFT (fonctionnelle hybride B3PW91) et avec des méthodes incluant les effets de dispersion. Deux méthodes ont été choisies : la DFT-D et la DF-paramétrée. En DFT-D, le choix s'est porté sur deux méthodes se distinguant par les paramètres de dispersion utilisés : B3PW91-D3 (les coefficients sont développés à l'ordre 6 et 8) et BP86-D2 (les coefficients sont uniquement développés à l'ordre 6) ; la DF-paramétrée est M06-L. Nous avons choisi cette fonctionnelle meta-GGA dans le but de comparer ses effets pour les propriétés structurales et énergétiques par rapport à la DFT-D. Cette fonctionnelle est adaptée à la chimie inorganique et décrit bien les propriétés thermochimiques [74].

### 1.5.1 Conformations des complexes métalliques sur le modèle moléculaire de silice

Les complexes greffés sur les modèles de silice peuvent adopter diverses conformations représentées sur la figure 1.8 (exemple du cycle à 3 Si). Les trois conformères se différenciant par le ligand en interaction avec un cycle d'atomes de silicium (cycle à 3 Si ou 4 Si pour les deux modèles considérés). La structure la plus stable (notée B sur la figure 1.8) est celle obtenue avec le ligand alkylidyne/imido ( $\equiv\text{E-R}_2$ ) au dessus du cycle principal pour les trois complexes organométalliques. Par exemple, dans le cas du complexe de rhénium, le conformère A (le ligand alkylidène au dessus du cycle principal figure 1.8) est moins stable de 0,9 kcal/mol par rapport au conformère B. Le conformère C est moins stable de 1,7 kcal/mol que le conformère B.

Les structures d'équilibre de ces conformères sont similaires pour chaque métal, où le conformère le plus stable B correspond à la proximité du ligand  $\equiv\text{E-R}_2$  du cycle principal du modèle moléculaire de silice.

### 1.5.2 Premier modèle de silice : le cycle

Nous allons maintenant discuter des structures obtenues pour le modèle moléculaire de cycle à 3 Si rigidifié, en distinguant deux groupements  $R_2$  du ligand imido (figure 1.7) : un méthyle

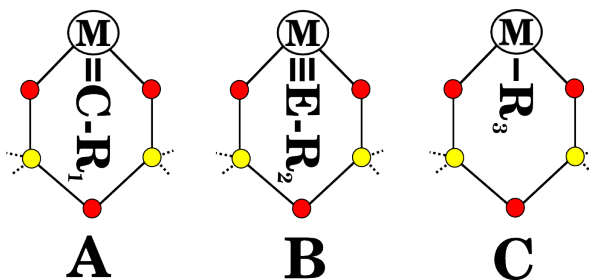


FIGURE 1.8 – Schématisation des trois conformations possibles (notées A, B et C) du complexe sur le modèle de cycle à 3 Si (vue du dessus).

ou un aryle (Mo, W uniquement).

### 1.5.2.1 Dans le cas des méthyles

**Paramètres géométriques en DFT ou DFT-D** Les paramètres géométriques des structures d'équilibre (Mo, W et Re) avec  $R_2 = \text{CH}_3$  sont indiqués suivant la méthode de calcul (DFT avec ou sans dispersion) dans la table 1.5. Seuls les angles  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  et  $\widehat{\text{M}\equiv\text{E}-\text{R}_2}$  (figure 1.7) sont reportés à cause de l'importance de leur variation.

$R_2 = \text{CH}_3$	B3PW91	B3PW91-D	BP86-D	M06-L
Mo-O-Si	149	148	145	146
Mo $\equiv$ N-R <sub>2</sub>	170	162	159	164
W-O-Si	151	149	146	147
W $\equiv$ N-R <sub>2</sub>	171	166	159	161
Re-O-Si	147	132	134	131
Re $\equiv$ C-R <sub>2</sub>	174	178	177	177

TABLE 1.5 – Paramètres structuraux (angles en °) des complexes (Mo, W et Re) où  $R_2 = \text{CH}_3$ , sur le modèle de cycle à 3 Si rigidifié.

Les structures DFT (B3PW91) présentent des angles similaires pour les trois complexes : l'angle du bras de greffage  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  est voisin de  $150^\circ$  et l'angle  $\widehat{\text{M}\equiv\text{E}-\text{R}_2}$  est proche de  $170^\circ$  (table 1.5). Il est également à noter que les géométries Mo/W isostructurales sont équivalentes (ici, angles similaires) quelque soit la méthode employée. Les trois méthodes incluant les effets de dispersion donnent des structures proches, qui sont donc regroupées et nommées DF-D pour la suite de la discussion.

Le ligand alkylidyne ( $\text{Re}\equiv\text{C}-\text{R}_2$ ) reste linéaire quelque soit la méthode (DFT ou DF-D). L'angle  $\widehat{\text{Re}-\text{O}-\text{Si}}$  diminue lorsque la dispersion est introduite (diminution de  $10^\circ$ ), révélant le rapprochement du fragment métallique de la surface (sans modifier la structure du fragment). Par contre, pour les complexes porteurs du groupe imido, l'angle  $\widehat{\text{M}\equiv\text{N}-\text{R}_2}$  diminue lorsque la dispersion est intégrée dans le calcul (diminution de  $10^\circ$ ). L'angle  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  est peu influencé par l'implémentation de cet effet même si on note une très légère tendance à plier un peu plus le « bras » de greffage. Dans le cas des complexes porteurs d'un ligand imido,

l'intégration de la dispersion rapproche donc le ligand imido de la surface par une diminution de l'angle à l'azote et non de celui à l'oxygène.

**Interprétation de ces résultats** Ces trois complexes organométalliques sont des complexes  $d^0$ , où le rhénium appartient au groupe 7 et les métaux Mo et W au groupe 6. Les différences structurales peuvent être associées aux subtiles différences entre les ligands alkyldiène et imido.

Le ligand imido, formellement  $NR^{2-}$ , donne 6 électrons au métal. La paire libre sur l'azote participe à la liaison  $M=N$ , c'est pour cette raison que l'on écrit généralement  $M\equiv N$  (les charges formelles sont généralement ignorées). De ce fait, la forme mésomère associée à la double liaison  $M=N$  | et, par conséquent, à une paire libre sur l'azote pourrait expliquer la diminution de l'angle  $M\equiv N-R_2$ . Le ligand alkyldiène, formellement  $CR^{3-}$  joue un rôle similaire (il donne 6 électrons au métal) et est également engagé dans une triple liaison avec le métal. La forme mésomère associée à la double liaison  $M^+=C^-$  | est moins intuitive que son analogue azoté. La création d'une paire libre sur le carbone du ligand alkyldiène est donc plus difficile que pour l'azote du ligand imido. De ce fait, l'angle  $M\equiv C-R_2$  est proche de  $180^\circ$  et difficilement modifié en prenant en compte les effets de dispersion.

La différence de comportement sur l'angle  $M-\widehat{O}-Si$  n'est pas facilement interprétable en terme de propriété électronique entre les complexes de rhénium et de molybdène/tungstène, qui ont des caractéristiques proches.

**Interprétation avec NCI** Pour mieux comprendre ces différences, les interactions non covalentes (NCI) ont été visualisées et représentées sur les figures 1.9 et 1.10. Les structures d'équilibre DFT ne présentent aucune interaction faible complexe-surface. Nous devons prendre les structures résultants d'une optimisation avec une méthode incluant la dispersion pour détecter ces interactions non covalentes. Les complexes de molybdène et de tungstène présentent des interactions similaires, c'est pourquoi seul le complexe de molybdène est représenté sur les figures 1.9 et 1.10.

Tout d'abord, on peut visualiser une interaction attractive (nappe bleue) entre le molybdène et les oxygènes de la surface (figure 1.9). Cette interaction, dirigée vers la liaison  $M\equiv N$ , est plus étendue vers le métal. Le cycle principal de 3 Si, plan en DFT, est déformé pour les complexes de molybdène et de tungstène, déformation due à ces interactions  $M-O_{\text{surface}}$ . Cette nappe  $M-O_{\text{surface}}$  n'existe pas pour le complexe de rhénium, et par conséquent le cycle principal reste plan.

La différence entre les ligands alkyldiène ( $Re\equiv C-R_2$ ) et imido ( $Mo\equiv N-R_2$ ) peut également être visualisée grâce à une analyse NCI, représentée sur la figure 1.10. Dans le cas du ligand alkyldiène une nappe verte, caractéristique d'interactions de dispersion, se distingue en dessous des carbones  $sp$  et  $sp^3$  (figure 1.10 gauche). Dans le cas de l'imido, aucune nappe n'apparaît en dessous de l'azote, les nappes sont essentiellement perpendiculaires à l'axe  $M\equiv N$  (système  $\pi$ ) et dirigées vers la surface (figure 1.10 droite). La liaison  $M\equiv N$  est probablement



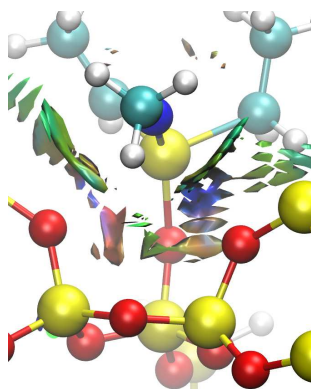


FIGURE 1.9 – Visualisation NCI de l'interaction Métal- $O_{\text{silice}}$  du complexe de molybdène greffé sur le modèle moléculaire de cycle dans le cas où  $R_2 = \text{CH}_3$ .

plus polarisée que celle impliquant le carbyne. Par conséquent, la densité électronique localisée plutôt sur l'azote peut interagir avec la surface (atome ou groupe d'atomes ayant une faible densité) ; le métal (pauvre en électrons) peut interagir avec des oxygènes de la surface (riches en électrons). Dans le cas du ligand alkyldiyne, le système  $\pi$  de la liaison  $\text{M}\equiv\text{C}$  semble interagir selon des interactions de dispersion avec l'ensemble de la surface (ces interactions ne semblent pas être localisées avec un atome particulier). Enfin, des interactions plutôt attractives entre le groupement méthyle  $R_2$  de E (imido ou alkyldiyne) et la surface apparaissent sur la figure 1.10. Très clairement, ces interactions peuvent participer à la diminution de l'angle  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  ou de l'angle  $\widehat{\text{M}\equiv\text{E}-R_2}$ .

Pour résumer, dans le cas des complexes de molybdène et de tungstène, nous avons observé que l'angle  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  n'était pas modifié lorsque les effets de dispersion sont inclus dans le calcul (table 1.5). En fait, cet angle n'est pas modifié car c'est le cycle principal de la silice qui se déforme en raison d'interactions  $\text{M}-O_{\text{surface}}$ . Ces interactions peuvent être corrélées avec une plus forte polarisation de la liaison  $\text{M}\equiv\text{E}$ , en faveur de l'azote pouvant diminuer la densité électronique sur le métal (accentuant l'interaction avec un oxygène riche en électrons). En outre, les interactions faibles méthyle-surface permettent de justifier la diminution de l'angle  $\widehat{\text{M}\equiv\text{N}-\text{CH}_3}$  avec les méthodes DF-D. Dans le cas du complexe de rhénium, il n'existe pas d'interaction  $\text{M}-O_{\text{surface}}$  mais le système  $\pi$   $\text{M}\equiv\text{C}$  et le méthyle de l'alkyldiyne peuvent interagir avec la surface par des forces de dispersion et diminuer l'angle au métal ( $\widehat{\text{Re}-\text{O}-\text{Si}}$ ) sans changer l'angle  $\widehat{\text{M}\equiv\text{C}-R_2}$ .

### 1.5.2.2 Dans le cas de l'aryle

Les complexes de molybdène Mo et de tungstène W « expérimentaux » sont constitués d'une fonction 2,6-isopropylphényle ( $R_2 = \text{iPr}$ ) pour le ligand imido. Sur la table 1.6, les paramètres géométriques sont décrits en fonction de la méthode (DFT *versus* DF-D) pour les complexes de Mo et de W dans le cas où le groupement  $R_2$  est soit un phényle Ph (simplification des isopropyles par des hydrogènes) ou soit le 2,6-isopropylphényle.

Pour les structures DFT, les angles  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  sont plus grands ( $155\text{-}160^\circ$ ) lorsque le méthyle

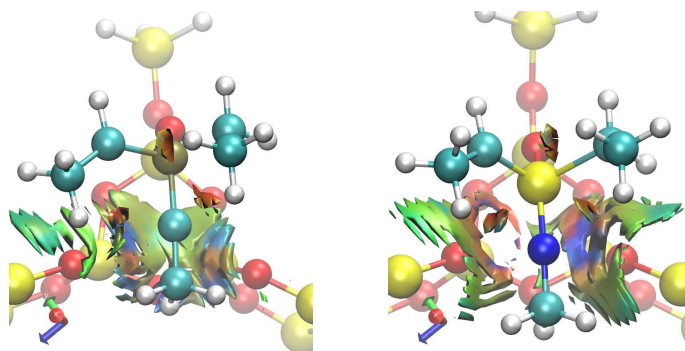


FIGURE 1.10 – Visualisation des interactions non covalentes (NCI) pour les complexes de rhénium (à gauche) et de molybdène (à droite) sur le modèle moléculaire de cycle (3 Si) dans le cas de  $R_2 = CH_3$ .

$R_2 = Ph / iPr$	B3PW91	B3PW91-D	BP86-D	M06-L
Mo-O-Si	156	148	145	145
Mo $\equiv$ N-Ph	171	164	163	161
Mo-O-Si	160	130	128	118
Mo $\equiv$ N-iPr	171	172	171	165
W-O-Si	159	148	146	146
W $\equiv$ N-Ph	171	161	161	161

TABLE 1.6 – Paramètres structuraux (angles en  $^\circ$ ) dans le cas de  $R_2 = Ar$  sur le modèle moléculaire de cycle (3 Si rigidifié) pour les complexes de molybdène (deux groupements  $R_2 = Ph / iPr$ ) et de tungstène.

( $R_2$ ) est remplacé par un composé aromatique (tables 1.5 et 1.6). L'angle  $M \equiv \widehat{N} - R_2$  n'est pas influencé par ce changement de substituant (valeur de  $170^\circ$ ).

Pour ces complexes porteurs de la fonction imido, l'angle  $M \equiv \widehat{N} - R_2$  diminue de  $10^\circ$  lorsque la dispersion est implémentée dans le calcul. Ce pliage à l'azote est équivalent pour les deux complexes de molybdène et de tungstène et a déjà été observé pour le groupement méthyle ( $R_2$ ). L'angle  $M - \widehat{O} - Si$  diminue également de  $10^\circ$  lorsque la dispersion est prise en compte. Cette diminution de l'angle n'avait pas été remarqué dans le cas du ligand imido-alkyle. En résumé, le ligand imido substitué par un phényle se rapproche de la surface par une diminution des angles à l'azote et à l'oxygène.

Pour le complexe de molybdène, les structures d'équilibre ont également été obtenues pour le groupement expérimental 2,6-isopropylphényle ( $R_2 = iPr$ ). Dans le cas de l'aryle substitué, l'angle à l'azote  $Mo \equiv \widehat{N} - R_2$  est peu influencé par la prise en compte de la dispersion. À l'inverse, l'angle  $Mo - \widehat{O} - Si$  diminue très fortement ( $30-40^\circ$ ) pour les structures d'équilibre DF-D. Ici, le rapprochement du ligand imido de la surface se manifeste uniquement par une diminution de l'angle à l'oxygène. Nous remarquons également une différence pour les structures d'équilibre déterminées par les différentes méthodes DF-D : les angles  $Mo - \widehat{O} - Si$  et  $Mo \equiv \widehat{N} - R_2$  sont les plus petits avec la méthode M06-L.

La différence structurale entre les deux groupements aromatiques (phényle et aryle substitué) s'explique par la position de ce groupement par rapport à la surface : le groupe phényle est « perpendiculaire » à la surface à l'opposé du groupe aryle substitué positionné à 45° par rapport à la silice. L'encombrement stérique des groupements isopropyles de l'aryle substitué est la raison de ce changement de structure. Très clairement, le modèle moléculaire de cycle n'est pas adapté pour les groupements proches de ceux utilisés expérimentalement.

### 1.5.3 Deuxième modèle : la cage

#### 1.5.3.1 Paramètres géométriques et interprétation ( $R_2 = CH_3$ )

Le deuxième modèle envisagé est le silsesquioxane (POSS), modèle de cage de 8 Si (figure 1.6). Les paramètres géométriques des trois complexes (Re, Mo et W) sur ce modèle sont présentés suivant le groupement  $R_2$  dans les tables 1.7 ( $R_2 = CH_3$ ) et 1.8 ( $R_2 = Ar$ ).

$R_2 = CH_3$	B3PW91	B3PW91-D	BP86-D	M06-L
Mo-O-Si	160	123	121	125
Mo $\equiv$ N- $R_2$	170	170	167	171
W-O-Si	160	125	123	127
W $\equiv$ N- $R_2$	171	168	166	172
Re-O-Si	153	126	125	128
Re $\equiv$ C- $R_2$	174	174	173	175

TABLE 1.7 – Paramètres structuraux (angles en °) sur les complexes (Re, Mo et W) greffés sur le modèle de cage dans le cas de  $R_2 = CH_3$ .

L'angle  $M \widehat{\equiv E} - R_2$  calculé en DFT est d'environ 170°, similaire pour chaque complexe (Mo, W ou Re) (table 1.7). L'angle  $M \widehat{- O} - Si$  (DFT) est légèrement différent suivant le métal, car il est égal à 150° pour le complexe de rhénium et à 160° pour les complexes isoélectroniques (Mo/W).

L'angle  $M \widehat{\equiv E} - R_2$  n'est pas modifié en prenant en compte la dispersion dans le calcul. Par contre, l'angle  $M \widehat{- O} - Si$  diminue très fortement en DF-D, à une valeur de 120-130° (table 1.7). Pour les structures du molybdène Mo (et W), l'angle  $M \widehat{- O} - Si$  a diminué de 35-40°, tandis que pour le complexe de rhénium cet angle a diminué de 25°. Contrairement au modèle de cycle, le comportement structural est identique entre les complexes : la prise en compte de la dispersion dans le calcul (DF-D) change drastiquement l'angle  $M \widehat{- O} - Si$ . Par conséquent, le ligand  $\equiv E-R_2$  (imido/alkylidyne) se rapproche encore plus de la cage.

**Nature des interactions (NCI)** Les structures, en DFT, montrent l'absence d'interactions non covalentes (NCI) avec la surface, ce qui provient clairement du grand angle M-O-Si. Pour les systèmes Mo et W, en DF-D, il est important de remarquer qu'il n'existe pas d'interaction attractive entre le métal et les oxygènes de la cage (non visible sur la figure 1.11), comme c'est le cas pour le modèle de cycle (figure 1.9). Cette absence d'interaction  $M-O_{\text{surface}}$  s'explique

par la rigidité de la cage par rapport au modèle de cycle. Pour le complexe de rhénium, des interactions attractives sont mises en évidence entre la liaison  $\text{Re}\equiv\text{C}$  et un substituant silyle ( $-\text{OSiH}_3$ ) (nappe verte figure 1.11 gauche). Ces interactions sont également mises en évidence par l'analyse NCI pour le complexe de molybdène (figure 1.11 droite).

Les ligands alkylidène et alkyle sont également positionnés au voisinage d'un groupement silyle ( $-\text{OSiH}_3$ ) et participent à des interactions attractives (et de dispersion) complexe-silice pour ces deux complexes (figure 1.11).

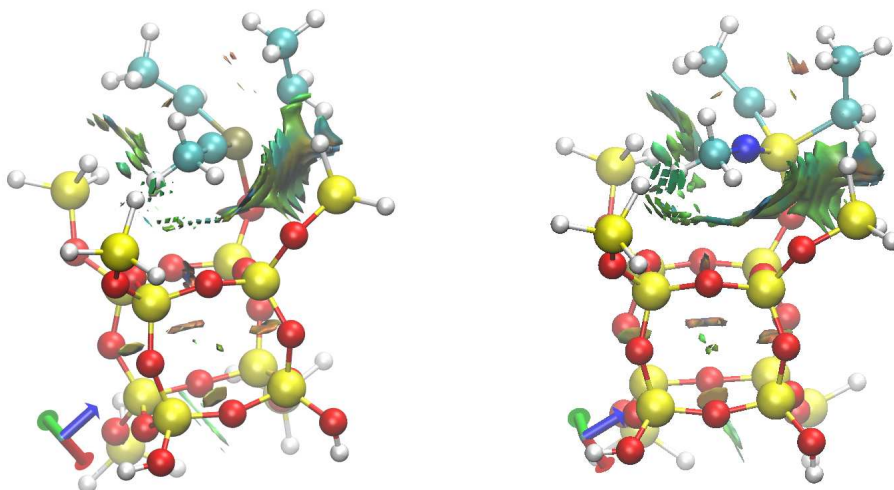


FIGURE 1.11 – Visualisation des interactions non covalentes (NCI) pour les complexes de rhénium (gauche) et de molybdène (droite) pour le modèle de cage dans le cas de  $\text{R}_2=\text{CH}_3$ .

**Influence du modèle moléculaire de silice** Quelque soit le modèle moléculaire et le niveau de calcul (DFT *versus* DF-D), la structure a exactement le même angle  $\widehat{\text{M}\equiv\text{E}-\text{R}_2}$  pour les trois complexes étudiés, mais l'angle  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  est différent (tables 1.5 et 1.7). Par exemple pour les structures DF-D, l'angle  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$ , correspondant au site de greffage, est plus petit de  $30^\circ$  pour la cage ( $120^\circ$ ) comparé au modèle de cycle ( $150^\circ$ ). Une interprétation possible de ce résultat est une surface de « contact » complexe-silice plus grande pour le modèle de cage, qui permet d'accentuer les interactions non covalentes lorsque la dispersion est prise en compte. Par ailleurs, des interactions supplémentaires entre la silice et les autres ligands (alkyle et alkylidène) s'observent pour le modèle de cage et sont des artéfacts dus au modèle (substituants silyles).

### 1.5.3.2 Paramètres géométriques et interprétation ( $\text{R}_2 = \text{Ar}$ )

Comme précédemment, les paramètres géométriques sont présentés dans table 1.8 pour les complexes de molybdène et de tungstène avec le modèle de cage lorsque le substituant  $\text{R}_2$  est un groupement aromatique.

$R_2 = \text{Ph} / \text{iPr}$	B3PW91	B3PW91-D	BP86-D	M06-L
Mo-O-Si	164	126	124	120
Mo $\equiv$ N-Ph	170	163	161	164
Mo-O-Si	165	127	125	129
Mo $\equiv$ N-iPr	169	169	168	165
W-O-Si	165	130	128	128,9
W $\equiv$ N-Ph	171	163	160	163,9

TABLE 1.8 – Paramètres structuraux (angles en °) pour les complexes greffés (Mo et W) sur le modèle de cage dans le cas de  $R_2 = \text{Ar}$  (Ph / iPr).

D’après la table 1.8, les structures DFT sont comparables entre le complexe Mo et W et peu dépendantes du groupement  $R_2$ .

Les structures DF-D se différencient par rapport aux géométries d’équilibre en DFT : les angles  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  et  $\widehat{\text{M}\equiv\text{E}-\text{Ar}}$  ont diminué de 40° et de 10° (table 1.8). La forte diminution de l’angle  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  est probablement une conséquence de fortes interactions entre les ligands et la surface.

Pour le complexe de molybdène, les structures avec le groupement phényle et 2,6-isopropylphényle sont similaires quelque soit la méthode (avec une petite exception pour l’angle à l’imido en BP86-D) (table 1.8). L’angle  $\widehat{\text{M}\equiv\text{N}-R_2}$  semble plutôt ouvert dans le cas du 2,6-isopropylphényle, probablement en raison de l’encombrement stérique des groupements isopropyles entraînant un éloignement de l’aryle substitué de la surface.

#### 1.5.4 Conclusion sur les conséquences des interactions faibles pour la structure de ces complexes alkyldènes

Les deux modèles de silice présentés convergent vers deux formes suivant la méthode employée : une structure « ouverte » en DFT et une structure « fermée » en DF-D, représentées sur la figure 1.12. La « forme fermée » se caractérise par un rapprochement de la fonction ( $\equiv\text{E}-R_2$ ) sur la silice contrairement à la structure ouverte. Cette géométrie DF-D (pour des ligands de petite taille) est similaire pour les trois méthodes présentées incluant la dispersion (DFT-D et DF-paramétrée). Les modèles moléculaires de silice, que nous avons envisagés, présentent des limites de représentation, car ils ne sont pas suffisamment grands pour prendre en compte les interactions de tous les ligands avec la silice. De plus, la flexibilité du cycle et des substituants silyles utilisés pour saturer les siliciums de la cage peut conduire à des interactions artéfactuelles.

Afin de valider les méthodes incluant les effets de dispersion pour les structures, il est important de vérifier qu’elles ne modifient en rien la sphère de coordination de ces complexes (table 1.9). Pour cela, le modèle de cycle a été choisi et comparé avec un modèle, où la silice est représentée par le ligand  $\text{OSiH}_3$  [1]. En DFT, les deux modèles pour le complexe de rhénium donnent des résultats similaires, excepté la distance Re-O. Cette distance est plus

longue pour notre modèle de silice (1,962 Å) comparé au ligand OSiH<sub>3</sub> (1,928 Å) (table 1.9). Le modèle de silice a donc une légère influence sur la structure électronique du complexe, où le ligand OSiH<sub>3</sub> est probablement un peu plus  $\sigma$ -donneur que le modèle de cycle car le grand nombre d'atomes de silicium augmente la capacité d'accepter de la densité électronique. Les structures DF-D conduisent à des valeurs similaires (distances et angles) à celles obtenues pour la géométrie DFT (table 1.9). De manière générale, les méthodes M06-L et BP86-D ont tendance à augmenter les distances M-Ligands, plus particulièrement la distance M-O. La fonctionnelle B3PW91-D offre les valeurs les plus proches de la DFT, son analogue sans dispersion. Finalement, la DFT-D et le modèle moléculaire de silice ne changent pas la sphère de coordination du métal, à l'exception de la distance M-O<sub>surface</sub>.

	B3PW91	B3PW91-D	BP86-D	M06-L	B3PW91
Re-C	1,728	1,725	1,741	1,732	<b>1,727</b>
Re-C(H)	1,871	1,867	1,883	1,873	<b>1,873</b>
Re-C(H <sub>2</sub> )	2,103	2,105	2,113	2,101	<b>2,106</b>
Re-O	1,962	1,969	1,98	1,973	<b>1,928</b>
C-Re-C(H)	100,2	98	98,1	98,7	<b>99,3</b>
C-Re-C(H <sub>2</sub> )	100,2	98,9	98,7	99,5	<b>100,4</b>
C-Re-O	119	119,3	120,3	119,5	<b>120,7</b>

TABLE 1.9 – Paramètres structuraux (distances en Å, angles en °) de la sphère de coordination du complexe de rhénium avec pour modèle de silice : le cycle (3 Si rigidifié) et le ligand (-OSiH<sub>3</sub>) (**en gras**) [1].

L'intégration de la dispersion en DFT a des conséquences sur la structure d'équilibre des complexes, qui se manifestent par un rapprochement d'un ligand sur la silice (changement de l'angle  $\widehat{M-O-Si}$  et  $\widehat{M \equiv E-R_2}$ ), ceci indépendamment du modèle utilisé pour représenter la surface. Ce rapprochement est la conséquence d'interactions faibles ligand-surface, différentes suivant la nature du ligand (imido/alkylidyne) et du substituant (méthyle/aryle).

## 1.6 Aspects énergétiques

Les structures calculées avec les méthodes précédentes s'organisent en deux groupes (figure 1.12) : ouverte (DFT) et fermée (DFT-D et DF paramétrée). Les structures obtenues en DF-D (prise en compte de la dispersion) sont très similaires, les angles ne diffèrent que de quelques degrés (tables 1.5 et 1.7). Pour comparer ces structures d'un point de vue énergétique, nous avons donc déterminé la différence énergie entre ces deux formes :

$$\Delta E = E_{forme-ouverte} - E_{forme-fermée} \quad (1.15)$$

Pour cela, l'énergie de la forme ouverte, structure optimale en DFT (B3PW91), est déterminée avec l'une des méthodes (DFT ou DF-D). L'énergie de la forme fermée, optimale en DF-D,

est également déterminée avec la même méthode que la forme ouverte. Pour un même couple de structure, la différence d'énergie est donc calculée avec différentes méthodes, incluant les effets de dispersion.

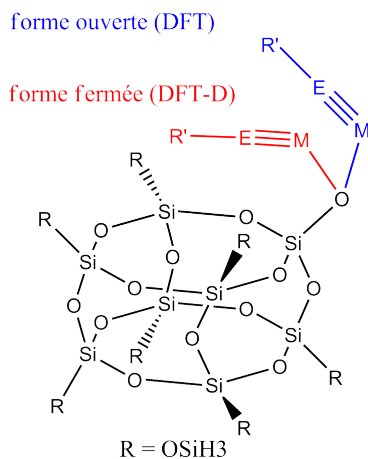


FIGURE 1.12 – Forme ouverte (optimale en DFT) et forme fermée (optimale en DFT avec dispersion).

Pour examiner les conséquences des effets de dispersion sur les propriétés énergétiques, nous allons d'abord nous intéresser au complexe de rhénium greffé sur le modèle de cycle. Nous allons aborder, ensuite, l'influence de la nature du complexe, en comparant les complexes de rhénium et de molybdène, et l'influence du substituant  $R_2$  sur la fonction imido ( $\equiv E-R_2$ ). L'effet de la taille du modèle de silice et du groupement  $R_2$  seront également discutés et mis en relation avec la contribution de dispersion de la différence d'énergie. Les tableaux de cette partie utilisent un code couleur : le rouge correspond au niveau théorie utilisé pour optimiser les structures ; le bleu correspond à la méthode utilisée pour la détermination « simple point » de l'énergie.

**Pour chaque complexe greffé sur un modèle moléculaire de silice, les structures optimisées en DFT-D et DF-paramétrée sont similaires.**

### 1.6.1 Modèle moléculaire de silice : le cycle

Les différences d'énergies  $\Delta E$  entre formes ouvertes et fermées calculées avec différentes méthodes (DFT ou incluant la dispersion appelée génériquement DF-D) (bleu) en fonction de la structure optimisée (rouge) pour le complexe de rhénium greffé sur le modèle de cycle sont regroupées dans la table 1.10.

D'après la table 1.10, pour une même structure fermée (code couleur rouge, sur une même ligne) les différences d'énergies  $\Delta E$  sont variables suivant la méthode utilisée (couleur bleue). Tout d'abord, la différence d'énergie calculée en B3PW91 ( $\Delta E < 0$ ) signifie que la géométrie ouverte (DFT) est plus stable que la géométrie fermée (DFT-D). Pour une différence d'énergie calculée en DF-D, la structure fermée est plus stable que la structure ouverte ( $\Delta E > 0$ ),

Re / R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	B3PW91	B3PW91-D3	BP86-D2	M06-L	srPBE/lrMP2
B3PW91-D3	-4,76	5,88	6,48	3,09	3,90
BP86-D2	-7,23	3,23	9,04	-0,21	-1,97
M06-L	-3,80	4,94	4,78	4,09	4,02

TABLE 1.10 – Comparaison de la différence d'énergie  $\Delta E$  (kcal/mol) entre formes ouvertes et fermées. Les formes fermées sont optimisées avec la méthode rouge (horizontale) et recalculées avec la méthode bleue (verticale). Le complexe de rhénium greffé sur le modèle de cycle (3 Si rigidifié) est présenté ici.

excepté dans le cas des méthodes M06-L et à séparation de portée (avec la géométrie optimale en BP86-D où  $\Delta E \approx 0$ ). Il est surprenant de constater que pour des structures fermées similaires, les différences d'énergies soient si différentes. Par exemple, la différence d'énergie calculée en B3PW91-D3 (bleu) pour les structures fermées (B3PW91-D3, BP86-D2, M06-L rouge) donnent des résultats différents variant de 3,2 à 5,9 kcal/mol (table 1.10). Pour cette méthode B3PW91-D3, le calcul énergétique entre la forme ouverte et les formes fermées est donc différent bien que ces structures fermées aient une géométrie similaire. La méthode à séparation de portée (srPBE/lrMP2 dernière colonne de la table 1.10) est notre référence dans la suite de cette discussion.

Le plus faible écart d'énergie par rapport à la méthode de référence est obtenue avec la méthode M06-L (variation de 0,1 à 1,7 kcal/mol suivant les structures fermées dans la table 1.10). La méthode B3PW91-D3 donne également des écarts d'énergie raisonnables par rapport à cette référence (variation de 0,9 à 5,2 kcal/mol), avec des variations qui suivent la même tendance que M06-L. Par contre la méthode BP86-D2 semble surestimer la stabilité des formes fermées, car l'écart maximal est de 11,1 kcal/mol par rapport à la méthode à séparation de portée.

Pour une structure fermée obtenue en M06-L (rouge), les différences d'énergies entre les formes ouverte et fermée sont similaires suivant la méthode incluant la dispersion (bleu) ( $4 < \Delta E < 5$  kcal/mol dans la table 1.10). Pour la structure fermée calculée en B3PW91-D3, les écarts énergétiques sont faiblement influencés par le niveau de théorie incluant les effets de dispersion. À l'inverse, la différence d'énergie entre les formes ouverte (B3PW91) et fermée obtenue en BP86-D2 est différente suivant la méthode intégrant la dispersion.

**Pour des structures fermées similaires, les énergies d'interaction avec la surface sont très dépendantes de la méthode employée (entre DFT-D3, DFT-D2 et M06-L).**

### 1.6.1.1 Influence de la nature du complexe (Re versus Mo)

Avec le même modèle de silice (cycle), les différences d'énergies  $\Delta E$  sont regroupées pour le complexe de molybdène dans la table 1.11 avec un groupement R<sub>2</sub> méthyle et dans la table 1.12 avec un substituant aryle.

Comme pour le cas du complexe de rhénium, la forme ouverte (DFT) est plus stable que la



Mo / R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	B3PW91	B3PW91-D3	BP86-D2	M06-L	srPBE/lrMP2
<b>B3PW91-D3</b>	-7,82	7,08	8,41	4,91	4,88
<b>BP86-D2</b>	-10,83	4,26	11,17	2,30	-0,74
<b>M06-L</b>	-9,95	5,08	6,42	7,02	6,66

TABLE 1.11 – Comparaison de la différence d'énergie  $\Delta E$  (kcal/mol) entre formes ouvertes et fermées. Les formes fermées sont optimisées avec la méthode rouge (horizontale) et recalculées avec la méthode bleue (verticale). Le complexe de molybdène greffé sur le modèle de cycle (3 Si rigidifié) est présenté ici.

forme fermée en B3PW91 ( $\Delta E < 0$  dans la table 1.11). Dans les autres cas, la forme fermée est généralement plus stable ( $\Delta E > 0$ ), excepté pour la structure optimisée en BP86-D2 avec la méthode à séparation de portée (table 1.11). De plus, l'écart est très faible entre les méthodes M06-L et courte/longue portée, synonyme que M06-L donne de bons résultats pour les énergies relatives. B3PW91-D3 donne un écart également assez faible (compris entre 1,6 et 5 kcal/mol) et la méthode BP86-D2 surestime la stabilité de la forme fermée (11 kcal/mol). Les complexes de molybdène et de rhénium sur le modèle de cycle présentent les mêmes tendances : l'énergie de la structure optimisée en M06-L est peu dépendante de la DFT-D et les méthodes B3PW91-D3 et M06-L donnent les plus proches résultats par rapport à la méthode de référence choisie.

### 1.6.1.2 Influence du groupement R<sub>2</sub> (méthyle *versus* phényle) de la fonction imido du complexe de molybdène

Comme pour les propriétés structurales, nous allons discuter des conséquences énergétiques des effets de dispersion en fonction du groupement R<sub>2</sub> (méthyle ou phényle) du ligand imido pour le complexe de molybdène avec le modèle de cycle. Les différences d'énergies entre formes ouvertes et fermées sont présentées dans les tables 1.11 et 1.12.

Mo / R <sub>2</sub> = Ph	B3PW91	B3PW91-D3	BP86-D2	M06-L	srPBE/lrMP2
<b>B3PW91-D3</b>	-7,53	12,78	14,47	10,38	11,43
<b>BP86-D2</b>	-10,70	9,56	17,61	6,97	4,94
<b>M06-L</b>	-8,95	11,05	12,69	12,30	13,11

TABLE 1.12 – Comparaison de la différence d'énergie  $\Delta E$  (kcal/mol) entre formes ouvertes et fermées. Les formes fermées sont optimisées avec la méthode rouge (horizontale) et recalculées avec la méthode bleue (verticale). Le complexe de molybdène greffé sur le modèle de cycle (3 Si rigidifié) est présenté ici pour R<sub>2</sub> = Ph.

Les mêmes tendances énoncées précédemment sont mises en évidence : les différences d'énergies ( $\Delta E$ ) entre formes ouvertes et fermées de la fonctionnelle meta-GGA (M06L) et hybride (B3PW91-D3) sont similaires à celles de notre référence (méthode à séparation de portée) et l'énergie d'interaction pour la structure fermée optimisée en M06-L est peu dépendante de la méthode DF-D.

D'après les différences d'énergie de la table 1.12, la forme ouverte est plus stable que la forme fermée avec une méthode DFT n'incluant pas les effets de dispersion, comme nous l'avons déjà remarqué avec des valeurs numériques semblables (autour de -7,5 kcal/mol) pour les ligands imido alkyle et imido aryle. Par contre, cette différence d'énergie varie pour un niveau de théorie DFT-D entre fonction de la nature du substituant méthyle ou aryle (tables 1.11 et 1.12). Ainsi, pour la méthode à séparation de portée, la différence d'énergie est de 4,9 kcal/mol pour le groupe imido alkyle tandis qu'elle est de 11,4 kcal/mol pour le groupe imido aryle. Ce résultat est bien sur attendu. Cette stabilité énergétique est corrélée avec le rapprochement du ligand sur la silice lorsque le substituant est un groupement aromatique et de l'ensemble des interactions faibles associées.

En conclusion, les différences d'énergies d'interaction avec la surface de silice sont dépendantes de la méthode DFT-D surtout en présence du groupe aryle du ligand imido.

**Les différences d'énergies déterminées selon B3PW91-D3 et M06-L sont proches de celles calculées avec des méthodes à séparation de portée (notre référence). Dans la continuité des travaux précédents avec la fonctionnelle hybride B3PW91, nous avons choisi de travailler avec la fonctionnelle : B3PW91-D3.**

### 1.6.2 Effet de la taille du modèle de silice

Ici, nous souhaitons mettre en évidence l'effet de la taille du modèle moléculaire de silice pour l'énergie calculée avec les méthodes DF-D. Par la suite, la forme fermée choisie est celle optimale en B3PW91-D3, car les paramètres de dispersion sont les plus récents [78] et les résultats structuraux et énergétiques de cette méthode semblent concluants. La meta-GGA M06-L donne également de bons résultats mais l'effet de la taille du groupement R<sub>2</sub> (phényle versus aryle substitué) a déjà soulevé quelques anomalies (table 1.6).

#### 1.6.2.1 Complexe de rhénium

Pour le complexe de rhénium (structure optimisée en B3PW91-D3), les différences d'énergies  $\Delta E$  (equation (1.15)) en DF-D en fonction de celle en DFT sont présentées sur la figure 1.13 pour trois modèles moléculaires de silice (deux cages et un cycle).

Dans le cas du cycle, les différences d'énergies entre formes ouvertes et fermées suivant les méthodes DF-D sont dans un intervalle de 4 kcal/mol (figure 1.13). Pour les cages de 8 Si et 10 Si, l'intervalle d'énergie est respectivement de 6 et 12 kcal/mol. En d'autres termes, plus le modèle de silice devient grand plus l'écart énergétique entre les différentes méthodes DF-D est grand. La différence d'énergie calculée avec notre méthode de référence (à séparation de portée) a doublé entre le cycle (4 kcal/mol) et la cage de 10 Si (10 kcal/mol). Cette remarque montre l'influence de la taille de notre modèle de silice sur les propriétés énergétiques du système.

Si nous nous intéressons, maintenant, aux équivalences entre méthodes DF-D pour l'estimation des différences d'énergies, nous pouvons remarquer deux points : les méthodes à séparation de

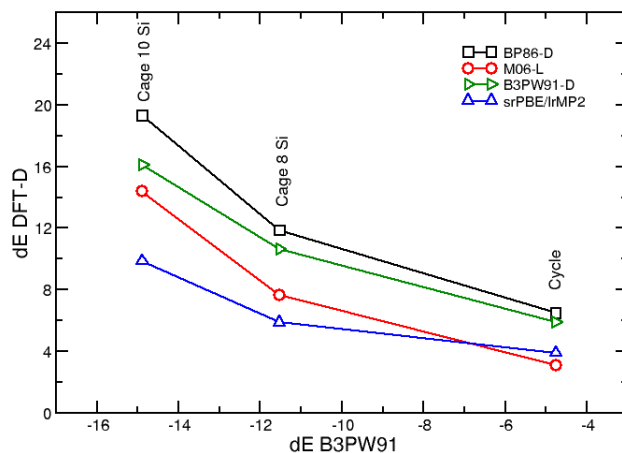


FIGURE 1.13 – Influence du modèle moléculaire de silice (cages et cycle) sur l'énergie relative déterminée par des méthodes incluant la dispersion (DF-D) en fonction de l'énergie relative calculée en DFT pour le complexe de rhénium optimisé en B3PW91-D3.

portée et M06-L donnent des différences équivalentes sur le modèle de cycle ( $\Delta E$  inférieures aux méthodes B3PW91-D3 et BP86-D2) ; plus le modèle moléculaire de silice devient grand plus les méthodes B3PW91-D3 et M06-L donnent des  $\Delta E$  similaires (figure 1.13). Les méthodes M06-L et B3PW91-D3 donnent des résultats équivalents à 2 kcal/mol près et diffèrent de 6-8 kcal/mol par rapport à la méthode de référence pour le plus grand modèle de silice (cage 10 Si).

### 1.6.2.2 Complexe de molybdène : analyse suivant le groupement $R_2$

D'après la figure 1.14 (a), les écarts d'énergies entre la méthode de référence et BP86-D sont de 4, 6 et 7 kcal/mol, respectivement pour le cycle, les cages à 8 et 10 Si. Contrairement au complexe de rhénium, les énergies relatives sont proches pour les deux modèles de cage dans le cas du complexe de molybdène.

Pour le groupement aryle, les tendances sont différentes à celles du du ligand imido alkyle, car les différences d'énergies sont bien distinctes entre les deux modèles de cages. Ce comportement est analogue à celui du complexe de rhénium. Les différences d'énergies sont, cependant, plus élevées dans le cas de l'aryle (22 kcal/mol en BP86-D2 sur cage 10 Si) comparées au groupement méthyle (15 kcal/mol avec BP86-D2 et le modèle de cage le plus grand).

### 1.6.2.3 Conclusion sur les conséquences de la taille du modèle moléculaire de silice sur les énergies « DF-D »

La taille du modèle et les groupements de la fonction imido (méthyle *versus* phényle) ont des conséquences sur les propriétés énergétiques.

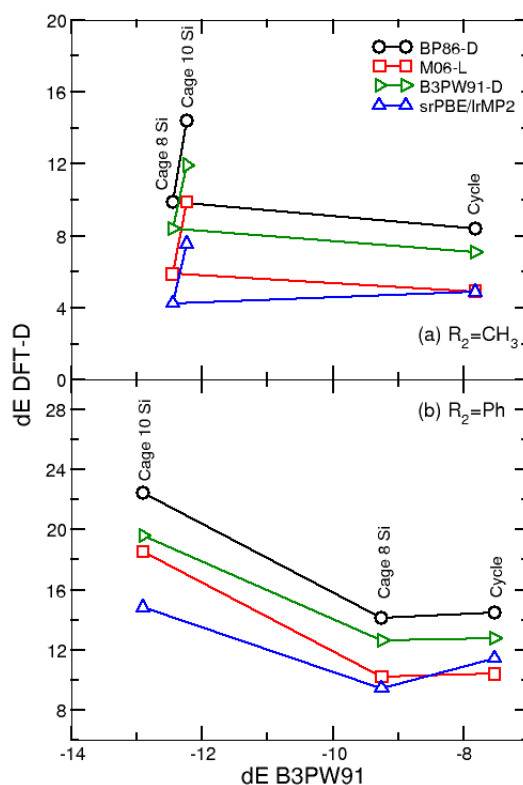


FIGURE 1.14 – Influence du modèle moléculaire de silice (cages et cycle) sur l'énergie relative déterminée avec des méthodes incluant les effets de dispersion (DF-D) en fonction de l'énergie calculée en DFT pour le complexe de molybdène optimisé en B3PW91-D3 pour deux groupements R<sub>2</sub> : méthyle (a) et phényle (b).

Plus le modèle moléculaire de silice devient grand plus la forme fermée est stabilisée par rapport à la forme ouverte. Une des raisons possibles est la surface de « contact » complexe-silice plus importante pour des modèles de silice de grande taille qui favorise les interactions faibles de tous les ligands avec la silice.

Pour des raisons similaires, le groupe R<sub>2</sub> joue un rôle important surtout quand on passe d'un groupement alkyle à un groupe aryle et un aryle substitué.

En outre, le modèle moléculaire de silice montre également une influence sur l'énergie relative déterminée avec les méthodes DF-D : la méthode BP86-D2 n'est pas un bon choix car est très dépendante du modèle de silice et semble surestimer l'énergie relative. Les méthodes M06-L et B3PW91-D3 donnent des énergies équivalentes et cohérentes par rapport à notre référence, mais M06-L est moins satisfaisante à cause de forte variation d'énergie suivant le modèle de silice.

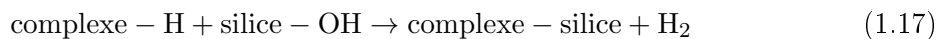
**La taille des modèles moléculaires de silice et celle du groupement  $R_2$  ont des conséquences sur les énergies relatives estimées selon des méthodes DF-D mais confirment que la méthode B3PW91-D3 semble la plus appropriée par rapport aux autres (BP86-D2 et M06-L).**

### 1.6.3 Contribution à l'énergie des interactions faibles

Pour rendre compte des influences de la taille des ligands et du modèle de silice sur l'énergie, nous allons évaluer la contribution de l'énergie des interactions faibles pour ces deux facteurs. L'évaluation énergétique des interactions intermoléculaires peut être menée par deux méthodes : l'approche supermoléculaire et la théorie des perturbations. Pour cette étude, nous avons choisi l'approche supermoléculaire [99, 100]. Dans cette approche, l'énergie d'interaction entre deux fragments d'une « supermolécule » AB est déterminée comme la différence d'énergie  $\Delta E$  entre la molécule AB et les deux monomères A et B, en considérant les géométries des monomères identiques à celle du dimère.

$$\Delta E = E_{AB} - E_A - E_B \quad (1.16)$$

Dans notre étude, le complexe est greffé sur la silice par une réaction chimique. Les interactions complexe-support ne sont donc pas que de nature non covalentes. Nous nous sommes donc intéressés à la réaction suivante :



où complexe – silice est notre complexe greffé sur le modèle de silice, complexe – H est le précurseur moléculaire, silice – OH le modèle de silice et  $\text{H}_2$  le dihydrogène pour rétablir l'équilibre des atomes. D'un point de vue thermodynamique, l'énergie de cette réaction de « formation du complexe mono greffé » s'écrit selon :

$$\Delta E = E_{\text{complexe-silice}} - (E_{\text{complexe-H}} + E_{\text{silice-OH}}) + E_{\text{H}_2} \quad (1.18)$$

Pour déterminer la contribution des interactions non covalentes, nous avons calculé pour chaque espèce la différence  $\Delta E_{disp}$  entre l'énergie calculée en DFT  $E_{DFT}$  et celle en DFT-D  $E_{DFT-D}$  ( $\Delta E_{disp} = E_{DFT} - E_{DFT-D}$ ). Nous avons ensuite utilisé l'approche supermoléculaire avec ces contributions  $\Delta E_{disp}$  pour connaître la contribution des interactions faibles au greffage, dont les résultats sont donnés dans la table 1.13 pour le complexe de molybdène greffé sur trois modèles de silice en fonction de  $R_2$ .

D'après les résultats de la table 1.13, la contribution des effets de dispersion à la stabilisation de l'espèce greffée (equation (1.17)) est négative, ce qui signifie que les interactions faibles stabilisent le complexe greffé sur le modèle moléculaire de silice.

Pour le groupement méthyle, la contribution de la dispersion de stabilisation du complexe greffé est indépendante de la taille du modèle de la silice et correspond à une valeur de 15

dE	cycle	cage 8 Si	cage 10 Si
R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	-16	-15	-14
R <sub>2</sub> = Ph	-20	-24	-25

TABLE 1.13 – Contribution de l'énergie de dispersion au greffage (en kcal/mol) estimée avec la méthode B3PW91-D3 pour le complexe de molybdène greffé sur trois modèles moléculaires de silice (cages et cycle) et suivant deux modèles de groupements R<sub>2</sub> : méthyle et phényle.

kcal/mol (table 1.13). Pour le groupement phényle, la participation des interactions faibles pour stabiliser le complexe greffé est dépendante du modèle de silice, car l'énergie varie de 5-6 kcal/mol entre le cycle et les cages (table 1.13). Pour les modèles de cage, la dispersion a une plus grande contribution sur l'énergie de stabilisation, expliquant que les structures fermées soient plus stables sur les modèles de cage (figures 1.13 et 1.14).

Cette table 1.13 présente également la différence entre les groupements méthyle et aryle : la contribution de la dispersion à la stabilisation de l'espèce greffée varie de 5 à 10 kcal, en étant plus importante pour le groupe aryle. Pour ce substituant aromatique, la dispersion a donc une plus forte contribution par rapport au substituant de plus petite taille (méthyle).

**En résumé, la contribution des interactions faibles à l'énergie de stabilisation de l'espèce greffée est dépendante du groupement R<sub>2</sub> et du modèle moléculaire de silice. Pour les modèles de cage, les interactions faibles sont plus importantes probablement en raison d'une surface de contact complexe-silice plus grande. Dans la même optique, les substituants aromatiques de la fonction imido sont sujets à de plus fortes interactions faibles avec le modèle de silice que les groupements méthyles.**

#### 1.6.4 Conclusion sur les aspects énergétiques

Les interactions faibles ont des conséquences sur les propriétés énergétiques des systèmes, qui dépendent du modèle moléculaire de silice et du groupement R<sub>2</sub> de la fonction ≡E-R<sub>2</sub>. Les interactions faibles sont plus importantes sur des modèles de silice de grande taille et avec des groupements aromatiques. Il semble cohérent de penser que cette contribution de dispersion est dépendante de la « surface de contact » complexe-silice et des groupements aromatiques plus polarisables que leurs analogues alkyles.

Cette analyse a également montré des distinctions sur la différence d'énergie « forme ouverte - forme fermée » entre les méthodes testées DF-D malgré des géométries similaires entre ces différentes méthodes. La DFT-D2 ne semble pas appropriée pour notre étude, en raison d'une surestimation de cette différence d'énergie. Les méthodes DFT-D3 et « Minnesota » conduisent à des résultats équivalents de manière générale.

Les articles utilisant les méthodes DFT-D pour des études de systèmes moléculaires mettent en exergue un certain nombre de faits surprenants. Par exemple, l'énergie de la dissociation de la liaison M-Phosphine sur divers complexes métalliques, tels que les catalyseurs de

Grubbs, a été testée pour différentes fonctionnelles DFT-D et la famille de « Minnesota » [101]. Ces méthodes de dispersion améliorent les résultats concernant l'énergie de dissociation, plus particulièrement le meilleur accord avec l'expérience a été déterminé avec BLYP-D2. Plus récemment, les effets de dispersion ont été étudiés sur l'énergie de dissociation de la liaison métal-ligand, liaison qui devient de plus en plus forte quand la taille du ligand augmente [102]. Les auteurs mettent en garde sur ces nouvelles méthodes et leurs effets sur les structures optimales et mécanismes de réaction. La dernière partie de ce chapitre a pour objectif de rendre compte des problèmes de ces méthodes récentes « DF-D » pour la réactivité : dans notre cas le mécanisme de la métathèse des oléfines.

## 1.7 Le mécanisme de métathèse des oléfines

Le mécanisme de Chauvin (figure 1.1) implique la coordination d'une oléfine à la liaison  $M=CHR$  pour former un métallacyclobutane. Les études menées par X. Solans Monfort au laboratoire [1] ont montré que ce mécanisme se décomposait en quatre étapes distinctes : coordination, cycloaddition [2+2], cycloréversion [2+2] et la décoordination (figure 1.15).

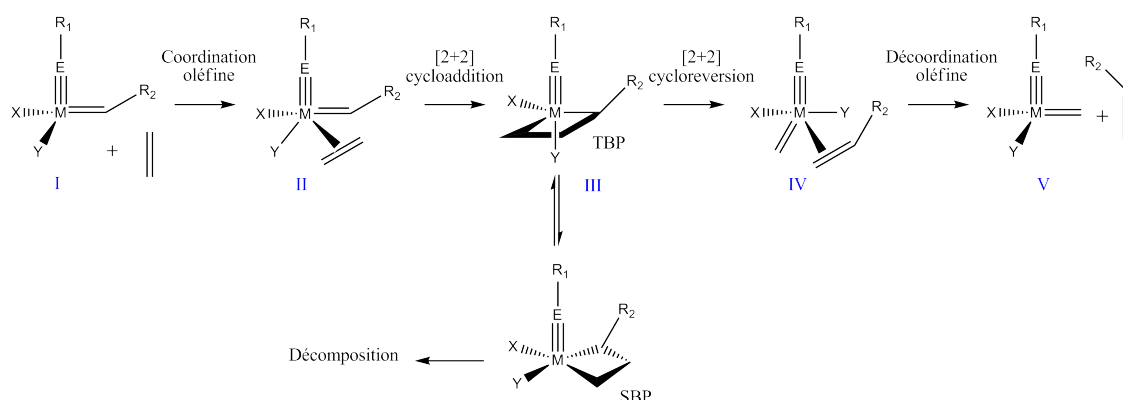


FIGURE 1.15 – Mécanisme de métathèse des oléfines.

### 1.7.1 Étapes du mécanisme de métathèse

**Coordination de l'oléfine** La première étape est la coordination de l'oléfine (ici l'éthylène) formant un adduit via un état de transition (figure 1.15). Dans le complexe de rhénium (VII), le nombre formel est de 8 électrons autour du métal en ne tenant compte que des liaisons sigma mais beaucoup plus en tenant compte des liaisons multiples entre le rhénium et les ligands alkylidène et alkylidyne. Le métal est donc assez fortement électro-déficient. Cependant, sa géométrie est tétraédrique et il ne présente donc pas de site vacant aisément accessible sur le métal pour permettre l'insertion de l'oléfine. Le tétraèdre doit être déformé vers une forme de pyramide trigonale pour atteindre l'état de transition, cette déformation nécessite que trois ligands soient coplanaires (à la base de la pyramide) et que le quatrième ligand soit perpendiculaire (apical) au plan basal. L'alcène doit par ailleurs s'approcher du métal en

étant en position cis par rapport à l'alkylidène pour pouvoir former le métallacycle. L'adduit (II) formé a une géométrie de type bipyramide trigonale (TBP), où l'oléfine et le ligand X sont en position apicale et les ligands alkylidène, alkylidène et Y sont dans le plan équatorial (figure 1.15). Il a été montré précédemment que l'énergie de l'état de transition était celle du coût énergétique de déformation du tétraèdre en pyramide trigonale car l'oléfine interagit très peu avec le métal à l'état de transition. La déformation structurale la moins coûteuse est celle où le ligand le plus donneur (alkyle) est apical et le moins donneur (siloxyle) équatorial.

**Formation du métallacyclobutane** La deuxième étape du mécanisme est la formation du métallacyclobutane (III), qui résulte d'une cycloaddition [2+2] des systèmes  $\pi$  :  $\text{Re}=\text{CHR}$  et  $\text{RC}=\text{CR}$  (figure 1.15). La structure de ce métallacyclobutane est une bipyramide trigonale où X et le métallacycle sont dans le plan équatorial et les ligands alkylidène et Y en position axiale. L'état de transition de l'addition [2+2] a une faible barrière d'énergie influencée par deux facteurs : une forte interaction entre les deux systèmes  $\pi$  ( $\text{Re}=\text{CHR}$  et  $\text{RC}=\text{CR}$ ) et le ligand faiblement donneur en trans de l'alkylidène. Ce métallacyclobutane est plus stable en énergie que les réactifs et les produits mais la contribution entropique le déstabilise. Il est fort probable que l'énergie libre du métallacycle soit proche de celle des réactifs séparés car il peut être isolé dans plusieurs cas mais pas systématiquement. La forme bipyramide trigonale du métallacycle peut s'isomériser en forme pyramide à base carrée par *turnstile*, ce dernier isomère étant un peu plus stable. L'isomère pyramide à base carrée n'est pas sur la chemin de réaction de la métathèse mais il est le point de départ de la formation des produits secondaires et de la désactivation du catalyseur.

**Décomposition du métallacyclobutane et formation du produit** Les deux étapes suivantes sont les images des deux premières étapes. La troisième étape est la cycloréversion [2+2] correspondant à la décomposition du métallacyclobutane (IV) (figure 1.15). Cette étape est l'étape miroir de la formation du métallacyclobutane. La dernière étape est la décooordination permettant la formation exothermique de la nouvelle oléfine (propène) et du catalyseur (V) (figure 1.15). L'état de transition le plus haut est parfois l'étape de coordination de l'oléfine, parfois celle de cycloréversion selon la nature des substituants sur l'alkylidène et sur les oléfines.

**Les clés du mécanisme** Le chemin réactionnel du cycle catalytique a deux étapes essentielles : l'étape de coordination et l'étape de formation du métallacyclobutane (figure 1.15). Ces étapes sont très dépendantes de la nature des ligands X et Y. Comme les deux états de transition font jouer des rôles différents à X et à Y, on peut conclure qu'il est nécessaire d'avoir des groupes différents pour avoir le meilleur profil réactionnel. Un des ligands doit être un bon donneur et l'autre un bon accepteur. La silice joue systématiquement ce dernier rôle. Ces résultats sont valables pour tous les complexes. En fait, les catalyseurs peuvent être aussi efficaces que les catalyseurs greffés, si le métal est entouré de ligands appropriés et en particulier portant deux ligands X et Y ayant des capacités de donneurs d'électrons



différentes. À l'état actuel, le meilleur couple est X = pyrrolyle et Y = aryle. La grande instabilité des complexes homogènes a maintenant été résolue. L'autre élément clef du mécanisme est de défavoriser autant que possible les voies de désactivation. Les mécanismes ont été déterminés par une modélisation DFT [3]. Le mécanisme de désactivation est initiée à partir du métallacyclobutane SBP plus stable que le métallacyclobutane TBP (qui est sur le chemin de la métathèse) et pouvant permettre un transfert  $\beta$  de H du cyclobutane vers le métal. Le mécanisme de décomposition est accessible pour le catalyseur avec des barrières d'énergies un peu plus élevées conduisant à la formation exothermique des sous-produits non désirés. Très récemment, la substitution du ligand imido (N-R) par un oxo (O) pour un catalyseur de molybdène a permis d'augmenter son efficacité. L'étude mécanistique de X. Solans Monfort a montré que les barrières associées au mécanisme de métathèse pour le complexe-oxo sont similaires à celles du complexe-imido, exceptée la plus haute barrière de l'étape de cycloréversion (l'étape cinétiquement limitante) rationalisant la plus grande activité du catalyseur-oxo [103]. Des études plus approfondies sont nécessaires pour améliorer la compréhension entre la structure du catalyseur et sa désactivation et ainsi aider au design de catalyseurs plus efficaces.

### 1.7.2 Les interactions catalyseur-surface représentées par l'introduction des interactions de dispersion influencent-elles le mécanisme de réaction ?

Nous avons essayé de retrouver ce mécanisme en utilisant un modèle de silice (cage de 8 Si) pour savoir si les structures des intermédiaires et états de transition ainsi que que le profil énergétique étaient influencés par la prise en compte des effets de dispersion. La méthode DFT-D employée est B3PW91-D3. Le mécanisme est représenté sur la figure 1.16.

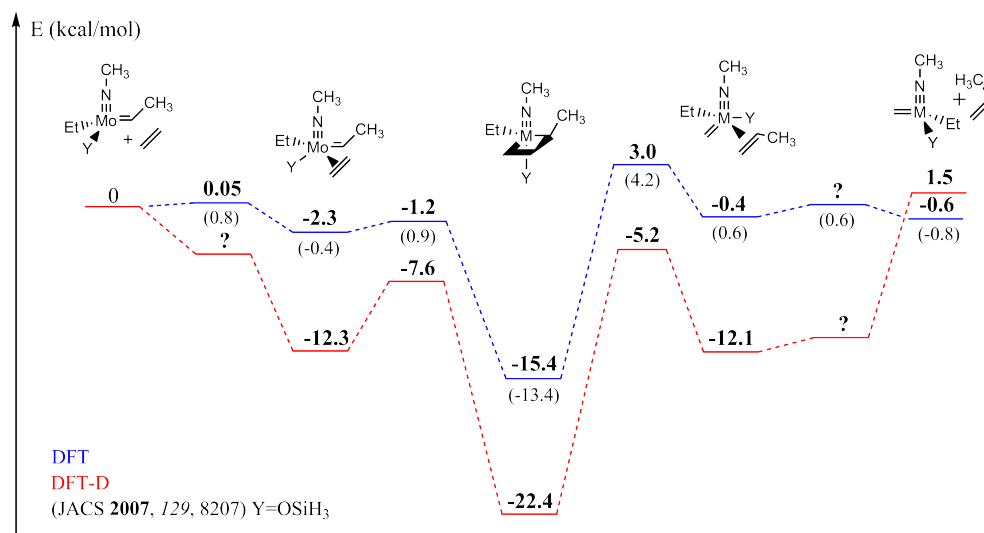


FIGURE 1.16 – Comparaison du profil réactionnel de la métathèse des oléfines en DFT et DFT-D (bleu : DFT ; rouge : DFT-D) du complexe de molybdène greffé sur le modèle moléculaire de cage.

La structure de chaque intermédiaire a été trouvée comme étant proche de celle déterminée en DFT. Les états de transition (TS) de l'étape de coordination et de son étape miroir (décoordination) n'ont pas pu être déterminés en DFT-D (le TS de l'étape de décoordination n'a également pas pu être localisé en DFT). En dépit de ces difficultés, nous allons discuter certains aspects de l'influence de la dispersion sur le profil énergétique de cette réaction.

### 1.7.2.1 Influence du modèle de silice sur le mécanisme de la réaction : siloxy *versus* cage

Le profil réactionnel (DFT) avec le modèle de cage (bleu sur la figure 1.16) change très légèrement comparé au premier modèle de silice (valeurs entre parenthèse sur la figure 1.16). Chaque intermédiaire et état de transition est calculé avec une énergie plus basse sur le modèle de cage par rapport au modèle de silice simplifié (plus stables de 0,8 à 2 kcal/mol). De plus, l'étape de la formation des produits est calculée à une énergie de -0,6 kcal/mol pour la cage, comparée à la valeur initiale de -0,8 kcal/mol, proche de la thermoneutralité. On peut également noter que l'étape de déformation du tétraèdre est plus favorable lorsque le complexe est greffé sur la cage avec une faible barrière de 0,05 kcal/mol. Au final, le mécanisme de la métathèse est peu dépendant du modèle moléculaire de la silice, d'après nos résultats.

### 1.7.2.2 Influence de la DFT-D sur le mécanisme de la réaction

Comme nous l'avons déjà souligné, il n'a pas été possible de localiser les états de transition de coordination et de décoordination avec la méthode DFT-D (figure 1.16). Une raison possible à ces difficultés peut être liée à la faible barrière d'énergie obtenue en DFT sur le même modèle de silice montrant la difficulté d'obtenir cet état de transition. De la même manière, le point selle de décoordination n'a pas été déterminé en DFT pour le modèle de cage.

D'un point de vue général, les intermédiaires calculés en DFT-D sont plus bas en énergie (de 10 à 12 kcal/mol) par rapport à leurs analogues obtenus en DFT (figure 1.16), à l'exception des produits. L'énergie relative de ces derniers est de 1,5 kcal/mol en B3PW91-D, différente de celle calculée en DFT (B3PW91) de -0,6 kcal/mol. La différence d'énergie entre DFT et DFT-D de 2 kcal/mol, est comprise dans la « marge d'erreur » des calculs. La réaction de métathèse est proche de la thermoneutralité quelque soit la méthode utilisée. Par contre, les barrières d'énergie associées aux deuxième et troisième étapes sont plus grandes en DFT-D.

De manière générale, le profil énergétique global obtenu avec une méthode incluant la dispersion (DFT-D3) est semblable à celui obtenu en DFT, la différence étant principalement l'abaissement des énergies des intermédiaires. Ce résultat évidemment associé à la présence des interactions faibles. D'une manière générale, introduire des interactions de dispersion stabilisent les formes les plus compactes. Retenons cependant que ce profil est calculé en énergie et non en énergie libre. Il ne faut donc surtout pas en déduire que les métallacycles sont dans des puits de potentiel profonds. En tenant compte de la composante entropique, ces métallacycles seront significativement déstabilisés. Il n'est cependant pas possible de calculer de

manière fiable la contribution entropique, ce qui est un handicap important pour la détermination quantitative du profil. À ce niveau, il est donc uniquement possible de conclure que le chemin de réaction n'est pas modifié par l'implémentation des interactions faibles. Même si cela paraissait assez certain, il était nécessaire de le vérifier.

**Le profil énergétique apparaît comme semblable en DFT-D et en DFT mais l'impossibilité de localiser deux états de transition limite la pertinence de ce résultat. La DFT-D accroit légèrement les barrières d'énergie.**

## 1.8 Conclusion générale de cette étude préliminaire

Les interactions de dispersion complexe-surface ont été mises en évidence dans cette étude préliminaire par l'utilisation de diverses méthodes de calcul. Il est possible que ces interactions jouent un rôle dans la réactivité en permettant, par exemple, la déformation du tétraèdre pour l'étape de coordination de l'oléfine. Ces interactions peuvent également être un élément de réponse au comportement dynamique de nos complexes greffés sur silice : certaines interactions complexe-surface peuvent bloquer le mouvement de certains systèmes et expliquer les données expérimentales (CSA) obtenues en RMN [10]. Même si certaines interactions non covalentes semblent avoir lieu entre le système  $\pi$  de la liaison ( $\equiv\text{E-R}_2$ ) et la surface d'après l'étude NCI, les modèles de silice employés montrent certaines limites. En effet, ils ne sont pas suffisamment « grands » pour représenter toutes les interactions possibles ligands-surface, interactions probablement en compétition. De plus, la taille du modèle de silice a montré un effet sur les propriétés structurales (« pliage » de l'angle M-O-Si ou  $\text{M}\equiv\text{E-R}$ ) et énergétiques, causées en partie par des interactions artéfactuelles dues aux limites de représentation de notre modèle (les substituants du modèle peuvent provoquer des interactions stabilisantes avec les ligands, ...). Le choix d'un modèle représentant la silice semble donc déterminant pour comprendre ces interactions faibles.

Ce premier chapitre a également révélé la variabilité des résultats suivant la méthode DF-D employée. Même si les méthodes de type DFT-D semblent prometteuses, elles n'ont pas encore été largement utilisées pour des études de chimie organométalliques. Les fonctionnelles de la famille « Minnesota » donnent des résultats qui semblent convaincants pour notre étude. Cependant, l'intégration de la dispersion dans cette fonctionnelle résulte d'une paramétrisation « bien heureuse » plutôt que d'un développement cohérent avec la physique de ces interactions à longue portée. Les méthodes développées par Grimme proposent d'inclure la dispersion d'une façon semi-classique (terme en  $1/R^6$ ). La méthode B3PW91-D3 donne cependant de bons résultats sur les énergies (en comparaison au méthodes à séparation de portée) mais semble, pour l'instant, moins convaincante pour les profils réactionnels. Même si elle ne change pas la structure des intermédiaires et état de transition, les barrières d'énergies semblent influencées par la contribution de l'énergie de dispersion. Les méthodes vdw-DF2, encore très récentes,

semblent également prometteuses et nécessitent encore d'être testées et implémentées dans les programmes usuels de chimie quantique.

Les modèles moléculaires de silice, présentés dans ce chapitre, ne semblent finalement pas satisfaisants pour représenter les interactions faibles complexe-silice, car tous les ligands ne sont pas à proximité de la silice. De ce fait et pour établir la méthodologie pour répondre à la problématique de cette thèse, nous allons dans le prochain chapitre nous intéresser à la modélisation de la surface de silice amorphe.



## Chapitre 2

# Surface de silice amorphe

*Ce chapitre a pour but de présenter une étude théorique de la surface de silice amorphe partiellement hydratée, qui présente certaines caractéristiques de la silice utilisée expérimentalement. Cette étude est réalisée aux moyens de simulations de dynamique moléculaire classique. Afin de la valider nous allons étudier en détails les propriétés structurales et dynamiques de la surface de silice.*

### 2.1 La complexité de la silice

La silice, de formule  $\text{SiO}_2$ , est un oxyde de silicium très abondant sur la Terre. Elle existe sous différentes formes cristallines (quartz, cristobalite, ...), amorphe et également sous forme de silicate (silicate ferromagnésien, aluminosilicate, ...) [104]. Le diagramme de phase présenté sur la figure 2.1 montre la diversité polymorphique de la silice naturelle. À pression atmosphérique, les trois formes cristallines principales sont le quartz, la tridymite et la cristobalite.

Les différentes structures cristallines de la silice sont composées de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  arrangés différemment dans l'espace. Le quartz est la forme la plus stable dans des conditions standard de pression et de température. Il cristallise dans une maille hexagonale et existe sous deux formes :  $\alpha$ -quartz (à une température inférieure à  $573^\circ\text{C}$ ) et  $\beta$ -quartz (température comprise entre  $573$  et  $870^\circ\text{C}$ ). Entre  $870$  et  $1470^\circ\text{C}$ , la tridymite est la forme de silice la plus stable, cristallisant dans deux mailles différentes ( $\alpha$  : orthorhombique et  $\beta$  : hexagonale). Entre  $1470^\circ\text{C}$  et  $1713^\circ\text{C}$  la cristobalite existe sous deux formes  $\alpha$  (maille quadratique) et  $\beta$  (cubique), cette dernière présentant des similitudes avec la tridymite. À plus haute pression, il est possible de former les structures cristallines coésite et stishovite. La stishovite a un motif de base différent des autres puisqu'elle est constituée d'octaèdre  $\text{SiO}_6$  (silice plus compacte). Cette variété polymorphique de la silice à l'état naturel est due à la flexibilité du pont Si-O-Si.

Dans le domaine de la chimie, notamment la catalyse, la silice est généralement produite par voie de synthèse selon divers procédés [106]. Partant de ce fait, nous allons définir la silice amorphe et détailler la silice de notre étude à propos de sa synthèse et des paramètres qui

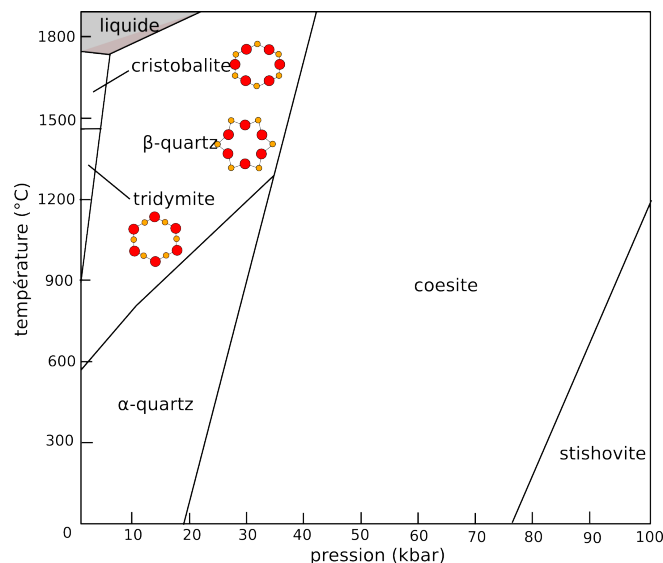


FIGURE 2.1 – Diagramme de phase des différents polymorphes de la silice naturelle [105].

caractérisent la surface. Puis, nous allons nous intéresser particulièrement aux réactions mises en jeu lors de la déshydroxylation de la silice, étape réalisée avant le processus de greffage.

## 2.1.1 La silice amorphe

### 2.1.1.1 Définition

Le refroidissement de la silice liquide peut conduire à la formation de silice amorphe (également appelée verre de silice ou silice vitreuse) à condition que la vitesse de ce refroidissement soit plus élevée que celle de la cristallisation [107]. Ce passage liquide-verre est défini par la température de transition vitreuse  $T_g$  qui dépend de cette vitesse de refroidissement. La structure de la silice amorphe est celle d'un réseau désordonné de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  connectés par les sommets. Ainsi aux conditions normales de pression et température, chaque silicium Si est lié à quatre oxygènes O, et chaque oxygène lié à deux siliciums formant les ponts siloxanes [107].

### 2.1.1.2 Synthèse de la silice utilisée pour la catalyse

La silice utilisée expérimentalement Aerosil® est obtenue par pyrogénéation. La réaction chimique ( $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ ) est réalisée à très haute température dans un réacteur et forme des agrégats de particules de silice. Par refroidissement, ces agrégats s'agglomèrent et forment des nanoparticules (5-50 nm de diamètre) de silice amorphe. Cette technique de préparation a l'avantage de former une silice de haute pureté et non poreuse (pas de diffusion possible à l'intérieur de la nanoparticule). Les autres silices amorphes synthétiques sont soit des gels (xerogel, aerogel, hydrogel), des colloïdes ou des précipités faisant appel à d'autres voies de synthèse [104, 106].

### 2.1.1.3 Caractérisation de la surface de silice

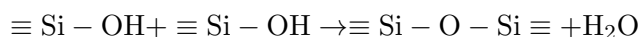
La caractérisation d'une surface permet d'identifier sa morphologie, texture, ... Les propriétés de la surface sont caractérisées généralement par différents paramètres [106] :

- les propriétés d'adsorption de la surface : mesure de la quantité de gaz (inerte) adsorbé sur la surface en fonction de la pression partielle d'équilibre de l'adsorbat à une température donnée (isotherme d'adsorption) ;
- l'aire spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) : superficie réelle par unité de masse ;
- le diamètre moyen des pores (nm) : silice microporeuse ( $< 2$  nm), silice mésoporeuse (2 – 50 nm), silice macroporeuse (50 – 750 nm) ;
- la distribution des pores : taille des pores et leur localisation.

Les nanoparticules de silice Aerosil®<sup>®</sup>, non poreuses, ont une taille comprise entre 10-30 nm, une surface spécifique de 100-400  $\text{m}^2/\text{g}$  et une densité de 2,2  $\text{g}/\text{cm}^3$  [30].

### 2.1.2 Processus de déshydroxylation : quel mécanisme envisagé ?

Les données expérimentales et théoriques supportent l'idée que la structure de la surface de silice amorphe (désordonnée) est constituée de ponts siloxanes ( $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ ) et de silanols ( $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ ) (figure 1.3) [104]. Le prétraitement de la nanoparticule est effectué à 700°C sous vide suivant le modèle de Zhuravlev [29] pour obtenir une concentration de silanols isolés de 1 OH/nm<sup>2</sup> (*cf.* chapitre 1 section 2). Ce processus de déshydroxylation se traduit par la réaction chimique de condensation suivante [108, 106] :



où la condensation de deux silanols forme un pont siloxane et une molécule d'eau à la surface.

Le modèle de Zhuravlev donne une distribution des types de silanols en fonction de la température de prétraitement de la silice, distribution déterminée à l'aide de méthodes chimiques (chapitre 1 section 4). Dans une gamme de 300-500°C, la concentration des silanols isolés augmente (300°C : 1,20 OH/nm<sup>2</sup> ; 500°C : 1,55 OH/nm<sup>2</sup>) au dépend de celle des silanols vicinaux (diminution également du nombre de silanols géminaux déjà en faible quantité) (table 1.3). En effet, à 300°C les silanols vicinaux ont une concentration de 2,80 OH/nm<sup>2</sup>, et ne sont plus présents en surface à la température de 500°C. Ce phénomène peut être attribué à une condensation aléatoire des silanols vicinaux favorisant la formation des ponts siloxanes et des silanols isolés, justifiant ainsi leur augmentation [106] (figure 2.2).

À une température supérieure à 500°C, les silanols vicinaux ont totalement réagi (leur concentration devient nulle). Le processus de condensation implique donc les silanols restants : isolés (1,55/nm<sup>2</sup> à 500°C) ou géminaux (0,25/nm<sup>2</sup>). Les silanols isolés, en plus grande quantité que les géminaux, sont trop loin les uns des autres pour pouvoir procéder à une condensation et former un pont siloxane. Le mécanisme envisagé est alors un « saut » de ces groupements OH à la surface via une migration de protons (figure 2.3). Ces protons proviendraient soit des



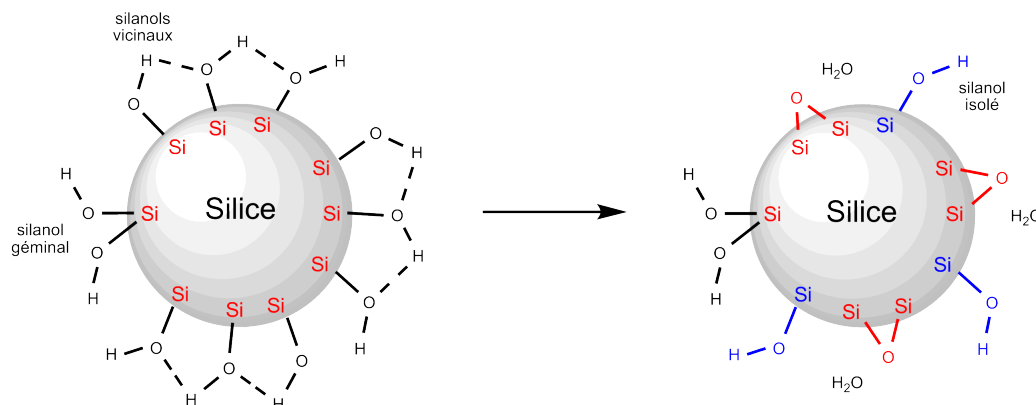


FIGURE 2.2 – Schéma illustrant la condensation de silanols vicinaux et formation de silanols isolés pour une température de prétraitement comprise entre 300 et 500°C (modèle de Zhuravlev).

molécules d'eau formées en surface (par condensation), soit des silanols. Ainsi, la molécule d'eau serait formée à partir de deux groupements OH se rapprochant accidentellement l'un de l'autre. Le mécanisme décrivant la migration désordonnée de ces protons n'est qu'une hypothèse [106]. À de faibles concentrations de silanols, par exemple, une diffusion de protons le long de la surface limiterait le processus de condensation.

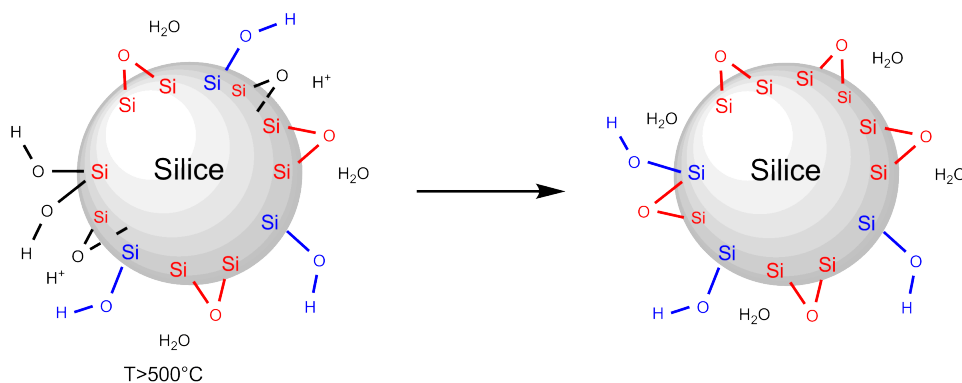


FIGURE 2.3 – Schéma illustrant la migration de protons à la surface favorisant le processus de condensation pour  $T > 500^\circ\text{C}$ .

Ces mécanismes supposés de condensation des silanols sont corrélés avec l'énergie d'activation de désorption de la molécule d'eau : pour de hautes températures (ici  $T > 500^\circ\text{C}$ ) la déshydroxylation est un processus lent, peu favorable d'un point de vue cinétique (énergie d'activation élevée).

### 2.1.3 Surface de silice amorphe : apport de la théorie

Ici, nous allons décrire brièvement les études théoriques existantes pour modéliser la surface de silice hydroxylée.

Dans la littérature, il est courant de prendre comme point de départ une silice déshydroxylée

et de l'hydrater par des molécules d'eau pour générer les silanols, et donc la silice hydroxylée [109, 110]. Il est également possible de modéliser un film (généralement silice cristalline) et de le couper au niveau des liaisons (O-Si) pour obtenir des (-O) isolés en surface, qui sont saturés par des hydrogènes pour former des silanols [111, 112]. Ces stratégies permettent de simuler une silice hydroxylée, dont la composition et la densité des silanols ainsi que leurs propriétés spectroscopiques (IR, RMN) sont comparées aux données expérimentales [110].

Les études pionnières de la surface de silice amorphe ont été entreprises par le groupe de Garofalini en dynamique moléculaire classique [113, 114, 115]. Le mécanisme d'hydratation a également fait l'objet d'une étude par ce groupe avec un potentiel à 3-corps [116]. Ce premier potentiel décrivant l'interface eau-silice a été construit sur des modèles simplifiés de la silice ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) en interaction avec une molécule d'eau. Le mécanisme d'adsorption de l'eau s'est révélé très complexe, basé sur l'hypothèse d'une rupture de la liaison Si-O d'un pont siloxane ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) suivi d'un ensemble de réarrangements entre les siliciums et oxygènes pour former de nouveaux ponts siloxanes. Depuis cette première étude, le développement de champs de force est toujours d'actualité pour modéliser cette interface eau-silice [117]. Avec les outils informatiques de plus en plus performants, de nouvelles approches par dynamique moléculaire *ab initio* ont également vu le jour, mais les études restent encore limitées en temps de simulation et nombre d'atomes [118].

#### 2.1.4 Déroulement de ce chapitre

Dans un premier temps, nous allons présenter les méthodes et outils nécessaires pour modéliser une surface de silice amorphe. Nous allons principalement concentrer nos propos sur la méthode que nous avons choisie : la dynamique moléculaire classique. Les détails des simulations et les outils de caractérisation de la surface sont également décrits dans cette partie. Concernant le champ de force utilisé, nous allons détailler une partie des potentiels existants pour la décrire la silice et discuter des deux potentiels choisis, ici abrégés : BKS [119] et CHIK [120].

La stratégie développée pour modéliser la surface partiellement hydroxylée se décompose en deux étapes : la modélisation d'une surface de silice déshydroxylée à haute et basse températures (liquide et verre) ; la formation de la silice partiellement hydratée.

La surface de silice déshydroxylée est l'objet d'une étude comparative entre les deux potentiels BKS et CHIK. Les propriétés structurales et dynamiques des surfaces obtenues à l'aide de ces deux potentiels sont présentées et comparées avec les données expérimentales disponibles.

La surface de silice partiellement hydratée est réalisée avec une vision simple, c'est-à-dire l'approche d'une molécule d'eau sur la surface de silice déshydroxylée. Cette approche nécessite un champ de force adapté pour traiter l'interface silice-eau. La connaissance des sites réactifs de la surface déshydroxylée avec une molécule d'eau, également nécessaire dans la démarche, est développée. Nous allons analyser les propriétés structurales de l'environnement de ces sites potentiellement réactifs et les distributions des cycles sur la surface après la réaction de l'eau.

L'objectif est de reproduire la surface de silice expérimentale, composée d'un site de greffage par  $\text{nm}^2$  [30].

## 2.2 Modélisation des solides

**Quelles approches pour représenter le solide ?** Il existe deux approches pour modéliser la structure d'un solide : l'approche moléculaire (cluster) et l'approche périodique. L'approche de type cluster consiste à modéliser une petite partie du solide, ce qui a été le cas dans le premier chapitre. Malgré sa compétitivité en terme d'effort calculatoire par rapport à l'approche périodique, le choix d'une « maille élémentaire » est nécessaire et doit être suffisant au niveau de sa taille pour représenter les propriétés du solide. Cette condition ne nous a pas donné satisfaction sur nos modèles moléculaires de silice (chapitre 1). L'approche périodique consiste à considérer une cellule de simulation, répétée généralement dans deux ou trois directions de l'espace pour décrire un système infini.

**Quelles méthodes de simulation ?** Les méthodes de simulation du solide se distinguent également suivant le calcul du potentiel : soit par une approche quantique (dynamique moléculaire *ab initio*, DFT, ...) ou soit par une approche classique (dynamique moléculaire classique avec un champ de force, ...). Le choix de la méthode dépend du niveau de précision recherchée, de la nature des observables désirés et de son efficacité. Dans notre cas, la silice est amorphe et par conséquent il faut un grand nombre d'atomes pour bien décrire le désordre. Les méthodes classiques ont l'avantage d'être simples, peu coûteuses en temps de calcul et suffisamment robustes pour décrire les propriétés structurales et dynamiques.

D'un autre côté, il est possible d'utiliser des méthodes qui traitent explicitement la structure électronique de la matière condensée. Les méthodes DFT utilisant des ondes planes comme fonctions de base sont des méthodes de choix. En outre, la dynamique moléculaire (DM) *ab initio* est également envisageable pour ce type de simulation. Cette méthode traite explicitement la structure électronique à l'aide d'une méthode quantique, se différenciant du champ de force de la DM classique. Malheureusement, le nombre d'atomes et les temps de simulation sont des facteurs limitants au choix de cette stratégie.

La table 2.1 distingue les performances des DM classique et *ab initio* concernant le nombre d'atomes du solide, la taille de la cellule et le temps de simulation. D'après ces résultats, la DM classique est un choix pertinent pour espérer avoir un modèle réaliste du solide étudié, qui sera dans notre cas composé de plus de 1000 atomes, avec des temps de simulation proches de la nanoseconde.

Les travaux de Roder [121, 122] ont été le point de départ de notre étude. Par continuité, la dynamique moléculaire classique a donc été notre méthode de choix et va être détaillée par la suite.

	MD classique	MD <i>ab initio</i>
Nombre d'atomes	< 100 000	< 1000
Taille de la cellule (Å)	100	15
Temps de simulation	~1 ns	~20-30 ps

TABLE 2.1 – Comparaison des performances de la dynamique moléculaire (DM) classique et *ab initio*.

### 2.2.1 La dynamique moléculaire classique

La dynamique moléculaire est une technique de simulation dans laquelle les équations classiques du mouvement sont résolues pour un ensemble de  $N$  atomes au cours du temps. La dynamique moléculaire classique se différencie de la dynamique moléculaire *ab initio* de part la nature du potentiel utilisé, la dynamique moléculaire classique utilisant des potentiels relevant de la mécanique moléculaire. En dynamique moléculaire classique, les atomes sont donc décrits comme des particules classiques (pas de distinction entre noyau et électrons) pour lesquelles on résout un système d'équations de Newton :

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i \quad (2.1)$$

où  $m_i$  et  $\mathbf{r}_i$  ( $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(t)$ ) sont respectivement la masse et la position de la particule  $i$  ( $i \in \{1, \dots, N\}$ ) et  $\mathbf{f}_i$  représente la force totale appliquée sur la particule  $i$ . Les forces dérivent d'un potentiel interatomique  $V(\{\mathbf{r}_i(t)\})$  (champ de force) :

$$\mathbf{f}_i(t) = -\nabla_i V(\{\mathbf{r}_i(t)\}) \quad (2.2)$$

L'énergie totale du système isolé est alors définie comme la somme des énergies cinétique et potentielle  $E_{tot} = E_{cin} + E_{pot}$  ( $E_{cin} = \sum_{i=1} \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2$  et  $E_{pot} = V(\{\mathbf{r}_i(t)\})$ ).

Une simulation de dynamique moléculaire classique se déroule en deux étapes :

- l'initiation qui nécessite de déterminer les conditions initiales de positions et vitesses des particules ;
- la propagation durant laquelle les équations du mouvements sont résolues numériquement au cours du temps. Au cours de la simulation les positions et vitesses sont déterminées à l'aide d'un algorithme.

Nous allons détailler le principe général de ces intégrateurs des équations du mouvement et développer celui utilisé pour nos simulations, l'algorithme « Velocity-Verlet ».

### 2.2.2 Intégration des équations du mouvement

La détermination des positions et vitesses au temps  $t + \delta t$  nécessite un intégrateur numérique en choisissant un pas d'intégration  $\delta t$ , plus connu sous le terme « pas de temps ». De manière générale, un bon intégrateur doit suivre différentes règles :

- simple et rapide pour permettre l'utilisation de grand pas de temps  $\delta t$  ;
- les trajectoires doivent-être stables et proches de la trajectoire réelle ;
- réversible dans le temps, c'est-à-dire symplectique ;
- conserver les grandeurs comme l'énergie (conservation du volume de l'espace des phases) [123].

L'algorithme de Verlet [124] est basé sur un développement de Taylor à l'ordre 2 pour les positions, défini par l'équation :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \frac{2\mathbf{f}_i(t)}{m_i}\delta t^2 \quad (2.3)$$

Les vitesses n'interviennent pas dans cette relation et sont évaluées par différence finie ( $\mathbf{v}_i(\mathbf{t}) = \frac{d\mathbf{r}_i(\mathbf{t})}{dt}$ ). L'algorithme « Velocity-Verlet », variante de l'algorithme précédent, envisage explicitement l'évolution des vitesses des particules :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{\mathbf{f}_i(t)}{2m_i}\delta t^2 \quad (2.4)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \delta t)}{2m_i}\delta t \quad (2.5)$$

où  $\mathbf{f}_i(t + \delta t) = \mathbf{f}_i(\{\mathbf{r}_i(t + \delta t)\})$ .

L'évaluation des vitesses au temps  $(t + \delta t)$  (equation (2.5)) nécessite de connaître les positions et les forces au temps  $t$  mais aussi au temps  $t + \delta t$  (equation (2.4)).

### 2.2.3 Conditions aux limites périodiques (PBC)

Les systèmes étudiés en dynamique moléculaire sont composés d'un grand nombre d'atomes contenus dans une cellule de simulation. Dans le cas des liquides ou des systèmes désordonnés, il est courant d'utiliser des cellules de simulation cubiques. Pour la modélisation de la surface, il existe deux approches : pseudo 2 dimensions (2D) ou 2D. La première approche « pseudo-2D » correspond à une simulation pour laquelle les conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace mais où l'on considère une cellule « sandwich » : le système d'intérêt entre deux « tranches » de vide, dont la taille est choisie de sorte que les particules d'une surface n'interagissent pas avec celles de son image périodique. L'approche 2D représente le système périodique seulement en deux dimensions que l'on peut assimiler à un film « infini » et avec des espaces vides infinis dans la direction où il n'y a pas de périodicité.

En imposant des conditions périodiques aux limites (PBC), la maille est répliquée dans les trois directions de l'espace. La figure 2.4 est une représentation schématique des PBC pour un système en deux dimensions, avec la cellule de simulation (traits pleins sur la figure 2.4) et les cellules répliquées (traits pointillés). Avec ces conditions, si un atome « sort » de la cellule, cela revient à dire qu'il « rentre » par le côté opposé à sa sortie avec la même vitesse. En pratique, les atomes de la boîte de simulation peuvent interagir avec les autres atomes

des cellules répliquées. Ces interactions à longue portée peuvent influencer les propriétés du système étudié de la cellule de départ. Il est alors d'usage d'appliquer un rayon de coupure (cutoff) lors du calcul de ces interactions à longue distance.

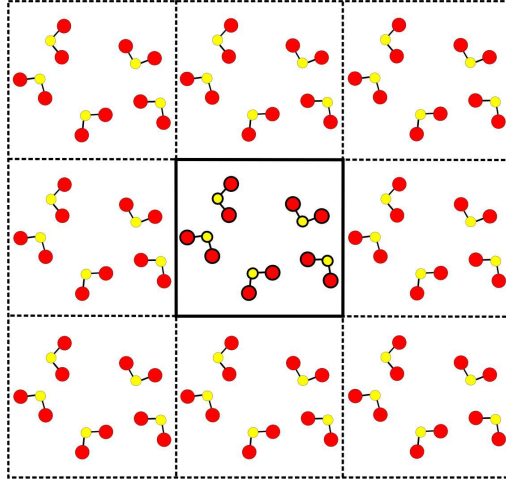


FIGURE 2.4 – Représentation schématique des conditions aux limites périodiques (PBC) pour un système deux dimensions (trait plein : cellule de simulation, traits pointillés : cellules répliquées).

### 2.2.4 Potentiels d'interaction

En dynamique classique, les atomes sont considérés comme des particules ponctuelles sans prendre en compte explicitement les électrons. Ces atomes interagissent entre eux par le biais d'un champ de force défini par un ensemble de paramètres. Un champ de force peut être décomposé comme une somme de potentiels à 1, 2, 3, .. N corps :

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_1 V_1(\mathbf{r}_1) + \sum_{1,2} V_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \sum_{1,2,3} V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \dots + V_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.6)$$

Le potentiel à 1 corps correspond à une perturbation d'un champ extérieur (champ électrique, magnétique, ..). Le potentiel à 2 corps  $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  décrit l'interaction entre deux atomes et le plus souvent il ne dépend que de la distance  $\mathbf{r}_{12}$  qui sépare les deux atomes. Un potentiel est jugé de bonne qualité s'il reproduit plusieurs états physico-chimiques (par exemple sur les différents polymorphes de la silice) et s'il est transférable (à d'autres conditions de pression et température ou des silicates plus complexes).

La silice est un ensemble de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  connectés, où les atomes de silicium forment des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène voisins. Les potentiels à deux corps décrivent donc les interactions entre les paires d'atomes Si-Si, Si-O et O-O, comme le potentiel développé

par Van Beest, Kramer et Van Santen, BKS [119]. Ce potentiel BKS se décompose en deux termes, un terme de courte portée  $V_{sr}$  et un terme de longue portée  $V_{lr}$ , détaillés par la suite :

$$V_{ij}(r_{ij}) = V_{sr} + V_{lr} \quad (2.7)$$

#### 2.2.4.1 Interaction à courte portée ( $V_{sr}$ )

Les interactions entre atomes voisins (à courte portée) sont décrits par un potentiel, qui doit représenter le caractère répulsif à courte distance et attractif (ou répulsif) à plus longue distance. Le terme de courte portée BKS s'est inspiré de deux potentiels interatomiques existants, Lennard-Jones et Morse [125], qui vont être décrits.

Le potentiel de Lennard-Jones  $V_{LJ}$  décrit les interactions entre deux atomes dans un gaz monoatomique (gaz rare) en fonction de la distance interatomique  $r$  et se définit par l'équation :

$$V_{LJ}(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_{eq}}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_{eq}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

où  $r_{eq}$  est la distance à l'équilibre et  $\varepsilon$  est l'énergie de liaison associée au potentiel.

Le terme en  $r^{-6}$  correspond aux interactions de van der Waals à longue distance, tandis que le terme en  $r^{-12}$  correspond aux répulsions à courte distance.

Le potentiel de Morse  $V_M$  a été proposé dans le cas de molécules diatomiques ( $\alpha$  décrit la constante de force de la liaison) :

$$V_M(r) = D[1 - \exp(-\alpha(r - r_{eq}))]^2 \quad (2.9)$$

La fonction exponentielle permet de décrire la répulsion entre les atomes pour de courtes distances ( $r \rightarrow 0$ ) et l'attraction pour des distances  $r$  supérieures à la distance d'équilibre  $r_{eq}$  jusqu'à dissociation de la liaison ( $V_M(r) = D$  quand  $r \rightarrow \infty$ ).

Le potentiel de Born-Mayer-Huggins-Buckingham  $V_{BMHB}$  [126, 127, 128] s'inspire de ces deux potentiels, en couplant la bonne description des interactions de van der Waals avec le terme en  $r^{-6}$  (interactions à longue portée du potentiel de Lennard-Jones) et celle de la liaison chimique avec la fonction exponentielle (interactions à courte portée du potentiel de Morse) :

$$V_{BMHB}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-B_{ij}r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.10)$$

où  $r_{ij}$  est la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ ;  $A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}$  sont les paramètres du potentiel.

L'utilisation de ce potentiel  $V_{BMHB}$  (equation (2.10)) est souvent associée à la définition d'un rayon de coupure (cutoff)  $r_{cut}$  pour réduire le temps de calcul. À une distance supérieure à  $r_{cut}$  les interactions entre les atomes  $i$  et  $j$  sont considérées comme négligeables, d'où l'expression suivante :

$$V_{BM}(r_{ij}) = 0 \quad r_{ij} > r_{cut} \quad (2.11)$$

Pour les courtes distances, les interactions deviennent si attractives que les particules pourraient entrer en contact. Pour éviter ce phénomène, des termes de répulsion peuvent être introduits. Par exemple, Horbach et collaborateurs ont introduit un simple terme répulsif pour des distances Si-O et O-O inférieures respectivement à 1,19 Å et 1,43 Å de sorte que la continuité du potentiel et la force soient respectées [129].

#### 2.2.4.2 Interaction à longue portée

Les interactions à longue portée sont décrites par un potentiel coulombien :

$$V_{Coul}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.12)$$

où  $\{i, j \in \text{Si, O}\}$  ;  $e$  la charge élémentaire et  $q_i, q_j$  la charge des atomes  $i$  et  $j$ .

Le potentiel coulombien total du système décrit la somme de toutes les interactions électrostatiques d'un atome  $i$  avec toutes les autres particules ( $i$  et  $j$ ) de la boîte de simulation mais aussi des cellules répliquées.

$$V_{Coul} = \sum_i \sum_{j (i \neq j)} V_{Coul}(r_{ij}) = \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.13)$$

L'évaluation de cette somme (equation (2.13)) converge lentement au regard de l'infinité des interactions à prendre en compte et se répercute sur le temps de calcul. La méthode de la sommation d'Ewald est une astuce pratique pour réduire ce temps de calcul [130, 131].

Le principe de cette sommation est d'associer aux charges ponctuelles (particules) une distribution de charge sphérique  $\rho(r)$  définie par :

$$\rho(r) = \frac{\alpha^3}{\pi^{3/2}} \sum q_i \exp(-\alpha^2 \|r - r_i\|^2) \quad (2.14)$$

où  $\alpha$  est un paramètre ajustable qui représente l'inverse de la largeur de la distribution de charge  $\rho(r)$ .

Le potentiel de Coulomb est défini comme une somme de deux termes : un terme de courte portée et un terme de longue portée. Le terme de courte portée est calculé dans l'espace réel, c'est-à-dire entre les particules considérées comme des charges gaussiennes (equation (2.14)). Ce terme de courte portée ne pose pas de problème de sommation et converge rapidement. Par contre, le terme de longue portée pose des problèmes de sommation dans l'espace réel, c'est pourquoi il est calculé dans l'espace réciproque (espace de Fourier) sur le principe des distributions sphériques de charges (equation (2.14)).

Le potentiel coulombien est donc une somme de trois termes convergents :



$$V_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij})}{r_{ij}} - \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \sum_i q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \sum_{i,j} \frac{4\pi q_i q_j}{\Omega k^2} \exp[ikr_{ij}] \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha}\right) \quad (2.15)$$

avec  $\Omega$  le volume de la boîte de simulation,  $k$  vecteur de l'espace réciproque,  $\text{erfc}()$  est la fonction erreur complémentaire définie par  $\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$ .

Le premier terme de l'équation (2.15) correspond aux interactions entre les charges gaussiennes dans l'espace réel et définit les interactions à courte portée. Le deuxième terme est une correction (terme constant). Le troisième terme est associé à la distribution des charges gaussiennes associées aux charges ponctuelles dans le réseau réciproque. Ce terme est convergent dans le réseau réciproque et nécessite d'utiliser un rayon de coupure sur les vecteurs  $k$ .

La détermination des paramètres  $\alpha$  (équation (2.14)) et du nombre de vecteurs  $k$  doit être un bon compromis entre temps de calcul et l'erreur associée aux calculs dans les deux espaces. La valeur de  $k$  se détermine en traçant le potentiel électrostatique en fonction du paramètre  $\alpha$  pour différentes valeurs de  $k$  jusqu'à convergence du potentiel électrostatique.

## 2.3 Description

Dans cette partie, nous allons détailler le modèle de silice de nos simulations, la procédure pour générer une silice vitreuse, les détails de nos simulations et les outils de caractérisation. Nous allons également discuter des potentiels existants pour représenter la silice et positionner, dans ce contexte, les deux potentiels de notre choix.

### 2.3.1 Modèle de silice : un film

Pour modéliser une surface de silice amorphe, nous avons fait le choix de suivre la même démarche que Roder et collaborateurs [122, 121]. Le modèle est un film constitué de 384 unités de  $\text{SiO}_2$ , soit 1152 atomes. Pour générer ce film, la  $\beta$ -cristobalite a été fondue à haute température (5200K) pendant 49 ps puis refroidit par une procédure de trempe à différentes températures. La simulation de ce film a été réalisée en prenant les conditions aux limites périodiques (PBC) suivant  $x$  et  $y$  et un espace infiniment grand suivant la direction  $z$ . Le film obtenu à une température de 3400K est le point de départ de nos simulations. La silice liquide a d'abord été modélisée à haute température et refroidit pour générer la silice vitreuse.

Ce film, dont une configuration est représentée sur la figure 2.5, peut se décomposer en trois parties : les deux parties extérieures (surfaces) et la partie intérieure. Sa taille est de 28,5 Å suivant  $x$  et  $y$  et d'environ 30 Å suivant  $z$ .

Pour modéliser la surface de silice, Roder et collaborateurs ont initialement utilisé une autre géométrie : un cluster de silice [122]. Ces clusters de forme sphérique, comme une nanoparticule de silice, n'ont pas été choisis pour notre étude, car la taille de ces clusters (dont le diamètre

varie de 10 à 30 Å) a un effet sur leur forme (sphérique pour la plus grande particule mais pas pour les autres), la rugosité et la topologie de la surface.

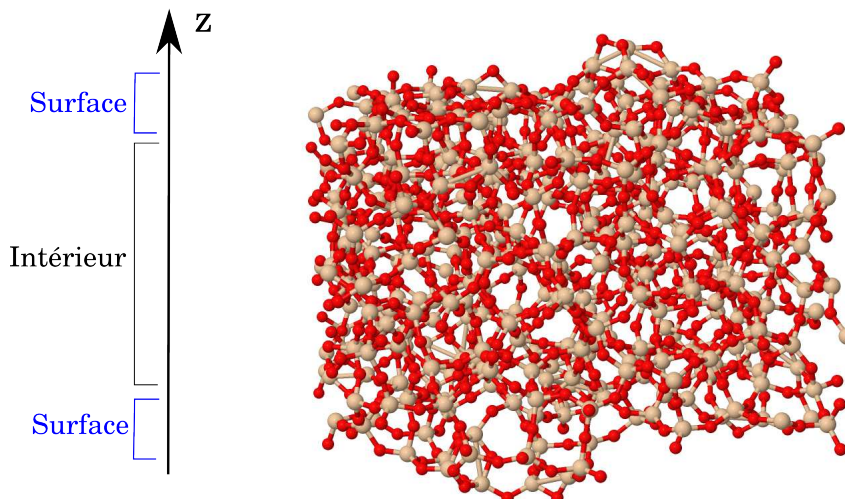


FIGURE 2.5 – Film de silice composée de 1152 atomes, dont les deux extrémités sont des surfaces.

### 2.3.2 Procédure pour générer un verre

Expérimentalement, un verre est obtenu par refroidissement rapide du liquide, ce qui induit une structure désordonnée non cristalline. Ce principe de trempe est également employé en dynamique moléculaire classique pour obtenir un verre (figure 2.6). Dans les simulations, la vitesse de trempe usuelle est de l'ordre de  $10^{10} - 10^{14} K/s$  en DM classique (DM *ab initio*  $10^{14} - 10^{15} K/s$ ). En pratique, il faut réaliser une trajectoire suffisamment longue pour atteindre l'équilibre et s'affranchir des conditions initiales. De plus, la vitesse de refroidissement a des répercussions sur les propriétés du verre [132]. De ce fait, nous avons choisi une vitesse de  $10^{13} K/s$ , bon compromis entre qualité des résultats (propriétés structurales, dynamiques) et temps de calcul.

Par ailleurs, il est possible de coupler les DM classique et *ab initio*. La DM classique est employée pour générer le verre (simulation du liquide et son refroidissement). Ce verre est, ensuite, la structure de départ pour la DM *ab initio* (figure 2.6). Cette procédure permet un gain de temps, comparée à une simulation du liquide au verre en DM *ab initio*. Ces couplages classique-*ab initio* ont été réalisés et validés sur les propriétés structurales et électroniques de la silice vitreuse [133, 134, 135].

### 2.3.3 La diversité des potentiels pour la silice à l'heure actuelle

**Le potentiel BKS et ses limites** Un des potentiels le plus couramment employé pour modéliser la silice amorphe est le potentiel BKS [119], défini par un terme de Born-Mayer-

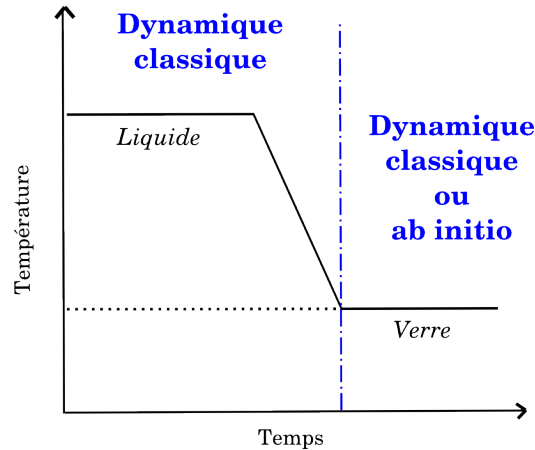


FIGURE 2.6 – Schéma de la procédure pour générer un verre (DM classique ou couplage DM classique et *ab initio*).

Huggins-Buckingham (interactions à courte portée) et un terme coulombien (interactions à longue portée) :

$$V^{BKS}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-B_{ij}r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.16)$$

La détermination des paramètres BKS s'est inspirée d'autres travaux [136] et consiste à ajuster le potentiel (equation (2.16)) sur des données *ab initio* (Hartree-Fock) réalisées pour un seul tétraèdre SiO<sub>4</sub> pour obtenir les paramètres. Les paramètres obtenus  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  et  $C_{ij}$  et les charges des atomes  $q_i$  et  $q_j$  sont donnés dans la table 2.3. Les interactions à courte portée sont décrites seulement pour les paires d'atomes Si-O et O-O. Les paires Si-Si sont traitées uniquement par de la répulsion électrostatique. Le potentiel BKS donne une bonne description du solide massif (« bulk »), de la silice cristalline et amorphe [132, 129], ainsi que des aluminophosphates [137]. La simplicité de la forme de ce potentiel illustre sa grande popularité, mais montre certaines limitations.

Parmi ces limitations, il a été observé d'un point de vue expérimental une anomalie de densité de la silice (minimum) à 1820K [138]. Pour observer cette anomalie à l'aide de la DM, il est courant de regarder la dépendance de la température par rapport à la pression (NPT ou NVT). Le potentiel BKS surestime la température de cette anomalie, déterminée à 4700K, par rapport à la valeur expérimentale [129]. Une autre limitation possible de BKS est une mauvaise représentation des interactions Si-Si, uniquement associées à de la répulsion électrostatique. Cette limite a été confirmée par des différences entre DM classique (avec BKS) et *ab initio* (CPMD) sur les distances Si-Si et angles Si-O-Si [139].

**D'autres potentiels pour la silice** Nous présentons, ici, quelques potentiels distincts de BKS : potentiel à 3 corps, à charges variables ou basé sur le potentiel de Morse.

Garofalini a développé un potentiel à 3-corps, qui inclut les paramètres Si-O-Si et O-Si-O, ajustés sur des données expérimentales (diffraction par rayons-X et des neutrons) [115]. Les

paramètres des angles conduisent à des structures plus rigides par rapport à celles obtenues avec un potentiel à 2 corps comme BKS.

Goddard et collaborateurs ont utilisé un potentiel de Morse (equation (2.9)) couplé à une méthode qui génère instantanément les charges à chaque pas de temps de la DM [140]. En d'autres termes, les interactions électrostatiques évoluent, suivant la charge des atomes au cours de la DM. Cette procédure d'équilibration de charges a un sens chimique, puisque par exemple au cours d'une réaction les charges ne sont jamais fixes. Ce développement permet de reproduire les transitions de phases de la silice cristalline (figure 2.1).

Les travaux de Takada se sont également inspirés d'un potentiel de Morse mais avec des charges fixes, plus faibles que celles de BKS [141]. Les estimations de la température de fusion (cristobalite) et de transition vitreuse  $T_g$  sont en meilleur accord avec l'expérience, comparés aux résultats de BKS.

Toujours dans l'optique de mieux représenter les propriétés de la silice, d'autres potentiels ou paramètres (avec une même forme de potentiel que BKS) ont été exposés ces dernières années [142, 143].

**La continuité de BKS : le potentiel CHIK** Carré et collaborateurs ont modifié le potentiel BKS par de nouveaux paramètres, qui conduisent à une amélioration de la description de la structure et de l'anomalie de densité de la silice liquide [144, 120]. Les paramètres de ce nouveau potentiel (equation (2.16)), dénommé CHIK, ont été ajustés sur un critère structural de sorte que les propriétés structurales de la silice liquide issue de la DM classique reproduisent au mieux celles de la DM *ab initio* (CPMD). Contrairement à BKS, CHIK inclut les interactions à courte portée pour les atomes Si-Si et les charges des atomes (Si et O) sont également plus faibles que celles de BKS (table 2.3). Ces nouveaux paramètres permettent une plus grande flexibilité du potentiel, car décrivent mieux les interactions entre deux siliciums. Les observables structurales (fonction de distribution radiale, distribution des angles, facteur de structure) mais aussi l'anomalie de la densité (à une température de 2200K) ont été améliorées par rapport aux résultats BKS et expérimentaux. De plus, ce potentiel CHIK est transférable à d'autres polymorphes de silice [144] (le quartz et la cristobalite liquide), et a été validé pour le solide massif (bulk) à haute pression [145]. Des études récentes de mécanismes d'adsorption de molécules sur des silices poreuses à l'état liquide ont utilisé le potentiel CHIK pour représenter la silice [146, 147].

Malgré tout, ce potentiel CHIK n'a pas encore été validé sur la surface de silice amorphe. C'est pour cette raison que nous avons entrepris une étude comparative des propriétés de la surface de silice amorphe, simulée par les potentiels BKS et CHIK. La structure et les propriétés dynamiques de la surface seront analysées par des outils, que nous allons détailler.

### 2.3.4 Caractérisation des échantillons

Une simulation de DM conduit à un ensemble de configurations, qui est analysé pour caractériser les propriétés structurales et dynamiques. Dans ce paragraphe, nous allons détailler

		BKS	CHIK
$q_{Si}$	$e$	2,4	1,910418
$q_O$	$e$	-1,2	-0,955209
$A_{Si-O}$	$eV$	18003,7572	27029,419922
$B_{Si-O}$	$\text{Å}^{-1}$	4,87318	5,158606
$C_{Si-O}$	$eV \cdot \text{Å}^6$	133,5381	148,099091
$A_{O-O}$	$eV$	1388,773	659,595398
$B_{O-O}$	$\text{Å}^{-1}$	2,76	2,590066
$C_{O-O}$	$eV \cdot \text{Å}^6$	175,00	26,836679
$A_{Si-Si}$	$eV$	0	3150,462646
$B_{Si-Si}$	$\text{Å}^{-1}$	0	2,851451
$C_{Si-Si}$	$eV \cdot \text{Å}^6$	0	626,751953

TABLE 2.3 – Paramètres des potentiels BKS et CHIK.

les différents paramètres analysés : la densité, les fonctions de distribution radiale, les distributions des angles, la coordinence des atomes, la distribution des anneaux et le déplacement carré moyen des atomes [148].

### 2.3.4.1 Propriétés structurales

**Profil de densité** Le profil de densité du film  $\rho(z)$  se définit comme la masse volumique calculée dans une couche d'épaisseur  $\Delta z = 1 \text{ Å}$ . Le film est, en effet, découpé en 40 couches perpendiculaires à l'axe  $z$ . Ce profil de densité permet d'identifier les différentes tranches du film, surfaces et intérieur (figure 2.5), et d'en déterminer les épaisseurs.

**Fonction de distribution radiale (RDF)** Pour un système en 3 dimensions, la fonction de distribution radiale  $g_{ij}(r)$  représente la densité de particules de type  $j$  qui se trouvent à une distance  $r$  de la particule  $i$ , c'est-à-dire dans une couche d'épaisseur  $dr$  entre les sphères de rayon  $r$  et  $r + dr$  (figure 2.7 gauche) :

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N_i N_j} \sum_i \sum_j \delta(r - r_{ij}) \quad (2.17)$$

Pour un système en 2 dimensions (décrit par des conditions périodiques suivant  $y$  et  $x$ ), la normalisation dans l'espace dépend de la position de l'atome  $i$ . Si cet atome  $i$  est proche de l'interface, la probabilité de trouver  $j$  n'est plus définie dans une sphère mais dans une calotte sphérique (figure 2.7 droite).

Ces fonctions de distribution radiale nous renseignent sur les distances caractéristiques d'une paire d'atomes. Elles permettent également de déterminer des rayons de coupure pour chaque

paire d'atomes, correspondant à la distance maximale où les atomes  $i$  et  $j$ , par exemple, peuvent former une liaison (rayons de coupure 2,4 Å pour Si-O ; 3,3 Å pour O-O et 3,6 Å pour Si-Si). Pour une distance supérieure à ces valeurs limites, l'atome  $j$  n'est pas considéré comme premier voisin de  $i$ .

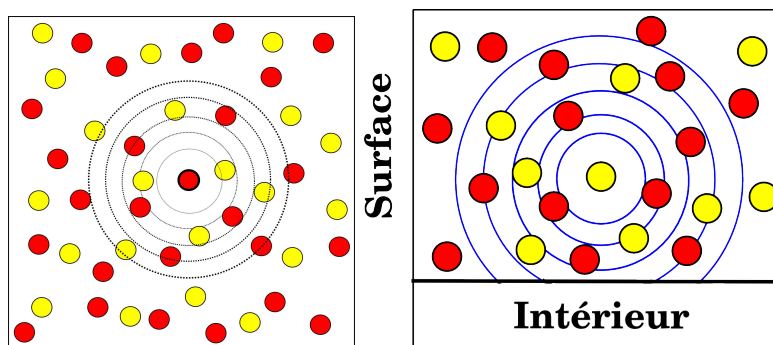


FIGURE 2.7 – Schématisation des fonctions de distribution radiale (gauche : système 2D ; droite : dans le cas des couches du film).

**Distribution des angles** Une distribution des angles donne la probabilité que les liaisons  $i - j$  et  $j - k$  forment un angle  $\alpha$ . Ces distributions donnent des informations sur les angles au sein d'un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  et entre tétraèdres connectés (figure 2.8).

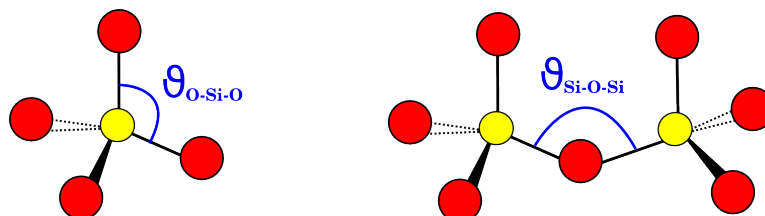


FIGURE 2.8 – Angles O-Si-O définissant le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  (gauche) et Si-O-Si définissant la connexion entre deux tétraèdres (droite).

**Coordinance** Le nombre de coordination d'un atome  $i$  correspond au nombre d'atomes  $j$  proches à une distance inférieure au rayon de coupure. Cette analyse donne également des informations sur les atomes sous ou hyper-valents.

**Distribution des anneaux** La distribution des anneaux est définie à partir d'un atome  $j$  lié à l'atome  $i$  par la boucle la plus petite, qui enchaîne un motif d'atomes  $i - j$ , et retourne vers un autre atome  $j$  également lié à  $i$  [149]. La taille d'un anneau est donc définie par le nombre de Si-O qui le constitue. Par exemple, d'après la figure 2.9 un anneau dit de taille 3 ( $n=3$ ) est constitué de trois motifs Si-O et correspond à un cycle de 6 atomes.

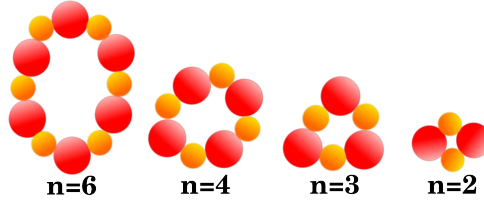


FIGURE 2.9 – Définition de la taille des anneaux et correspondance aux cycles en chimie.

### 2.3.4.2 Propriétés dynamiques

**Déplacement carré moyen des atomes (*Mean Square Displacement MSD*)** Le déplacement carré moyen permet de déterminer la distance parcourue par l'atome  $i$  dans un intervalle de temps défini par l'équation (2.18) et dépend de la température. Trois régimes se distinguent : balistique, de transition et diffusif. Le régime balistique se définit au temps court comme une marche aléatoire de la particule à partir d'une position initiale. Le déplacement carré moyen est alors proportionnel au temps  $t^2$ . Le régime de transition est le passage du régime balistique à diffusif, défini par un plateau. Le régime diffusif se définit par une relation de proportionnalité entre le déplacement carré moyen de la particule et le temps  $t$ .

$$\langle r_i^2(t) \rangle = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (2.18)$$

**Coefficients de diffusion** Le coefficient de diffusion indique la facilité d'une particule à se déplacer (diffuser) pendant le régime diffusif, calculé par la relation d'Einstein :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r_i^2(t) \rangle}{6t} \quad (2.19)$$

Il est possible de déterminer l'énergie d'activation à partir de ce coefficient de diffusion en suivant la loi d'Arrhénius. Cette énergie d'activation des particules permet de quantifier l'énergie nécessaire à leur mouvement.

### 2.3.5 Détails des simulations

La cellule de simulation du film nécessite des conditions aux limites périodiques (PBC) suivant les directions  $x$  et  $y$ , et non suivant  $z$ . Les interactions à longue portée sont donc calculées par une sommation d'Ewald en 2D avec les paramètres des vecteurs de coupure  $k_{max}$  ( $k_{max} = 6 \text{ \AA}^{-1}$ ) et le paramètre  $\alpha$  ( $\alpha = 0.265$ ), en continuité des travaux de Roder [122]. Pour CHIK, nous avons vérifié que les valeurs de  $k_{max}$  et  $\alpha$  assuraient également la convergence pour le calcul de l'énergie coulombienne. Pour les interactions à courte portée, nous avons utilisé un rayon de coupure de  $5,5 \text{ \AA}$  pour BKS [132, 121, 122] et de  $6,9 \text{ \AA}$  pour CHIK, que nous avons déterminé. Le pas de temps choisi dans ces simulations est de  $1,6 \text{ fs}$  et l'intégrateur est Velocity-Verlet [123].

Pour avoir une représentation statistique de la surface, six échantillons différents ont été

simulés à quatre températures : pour le liquide à 3400 et 2500K et pour la silice vitreuse à 1000 et 298K. À 3400K, les simulations ont été « équilibrées » pendant 500 ps dans l'ensemble canonique (NVT), suivies par des simulations dans l'ensemble microcanonique (NVE) pour une même durée. La silice liquide à 2500K a été obtenue par une thermalisation (NVT) de 2 ns de l'échantillon à 3400K et relaxée (NVE) pendant une période de 2 ns. Ces temps de simulation sont suffisants pour la dynamique moléculaire classique, notamment pour le potentiel CHIK (pour BKS nous avons seulement le début du régime diffusif) [129]. La silice vitreuse (300 et 1000K) a été obtenue par trempe des échantillons à 3400K avec une vitesse de trempe de  $10^{13}$ K/s. Pour chaque température, nous avons également procédé à des simulations NVT, suivies par des simulations NVE. Pour l'ensemble canonique (NVT), nous avons choisi de travailler avec un thermostat stochastique, où les vitesses sont réactualisées périodiquement selon une distribution de Maxwell-Boltzmann.

Chaque analyse structurale ou dynamique est moyennée sur les 6 échantillons en distinguant la surface et l'intérieur du film à une température donnée (figure 2.5). Les résultats sur deux parties externes du film (surfaces) seront moyennés et cette moyenne sera présentée dans les résultats.

## 2.4 Surface de silice déshydroxylée

Maintenant, nous allons discuter des résultats obtenus sur la silice liquide, puis sur la silice amorphe.

### 2.4.1 Silice liquide

#### 2.4.1.1 Profil de densité

Le profil de densité totale  $\rho(z)$  est représenté sur la figure 2.10 (a), ainsi que les densités partielles des atomes Si (b) et O (c) à 3400K. Les résultats associés aux trajectoires de 2500K ne sont pas représentés, car ils sont équivalents à ceux de 3400K.

Les épaisseurs des couches du film se déterminent à partir de ce profil suivant l'axe  $z$  : l'intérieur du film correspond à une densité fluctuante autour d'une valeur constante (ici  $10 < z < 24$  Å, d'où une épaisseur d'environ 14 Å). Les épaisseurs des surfaces sont de 8 et 9 Å respectivement pour les potentiels BKS et CHIK, à 3400K. D'après ces résultats et la figure 2.10, nous pouvons remarquer que le film CHIK est plus dilaté suivant l'axe  $z$  que son analogue BKS.

À l'intérieur du film, les fluctuations de densité CHIK sont moins importantes que celles de BKS. Ce comportement peut être corrélé à la plus grande diffusion des atomes avec le potentiel CHIK, déjà mentionné pour le solide massif [120]. La densité BKS est de  $2,3$  g/cm<sup>3</sup> proche de la valeur du solide massif à pression nulle [132]. La densité par le potentiel CHIK de  $2,15$  g/cm<sup>3</sup> est plus faible que la valeur utilisée (valeur expérimentale de Mazurin :  $2,2$  g/cm<sup>3</sup>) lors de la procédure d'ajustement des paramètres pour le « bulk » liquide [120].



Les densités partielles Si et O (figure 2.10 (b) et (c)) montrent des pics à l'interface surface-intérieur plus prononcés dans le cas du silicium ( $z$  compris entre 8-10 Å et 23-24 Å). Ce comportement a déjà été remarqué par l'étude de Garofalini avec un potentiel à 3-corps [150] et d'autres études avec BKS [121, 151]. Nous ne sommes pas capables d'expliquer ce surplus de siliciums à l'interface surface-intérieur.

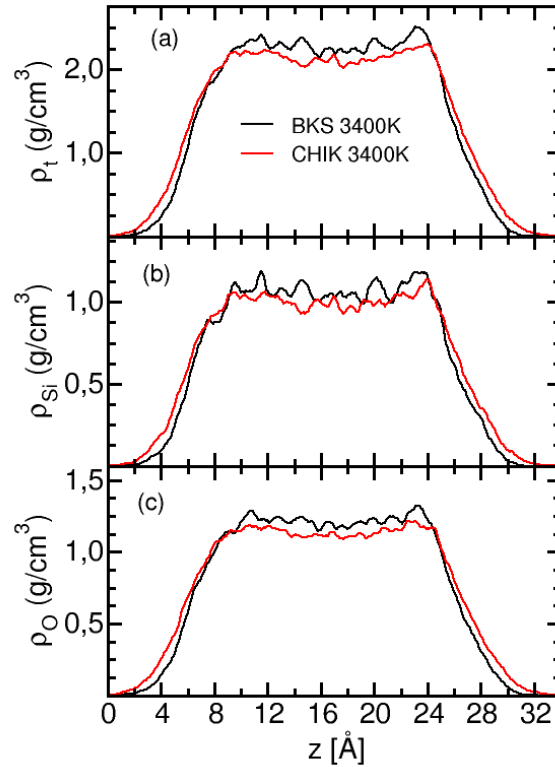


FIGURE 2.10 – Profils de densité totale (a) et partielles Si (b) et O (c) du film à l'état liquide pour une température de 3400K.

#### 2.4.1.2 Fonction de distribution radiale

Les fonctions de distribution radiale (FDR) (figure 2.11), permettent de déterminer les distances caractérisant les arrangements des atomes de type  $j$  autour des atomes de type  $i$  (et inversement) et d'identifier les première et deuxième sphères de voisins. D'après la figure 2.11, les FDR des trois paires (Si-Si, Si-O et O-O) présentent un premier pic plus ou moins fin et intense, selon la paire et la température.

En effet à 2500K, le premier pic de chaque FDR est plus intense à une distance  $r$ , synonyme d'un plus grand nombre d'atomes  $i, j$  séparés de cette distance  $r$ . En conséquence, l'arrangement des siliciums autour des oxygènes (et vis versa) est plus ordonné à 2500K ou proche d'un équilibre. Dans la suite nous allons nous intéresser uniquement aux différences entre surface et intérieur, et entre les deux potentiels à la température de 3400K.

		BKS		CHIK	
T(K)		3400	2500	3400	2500
Intérieur	Si-Si	3,14 (0,2)	3,13 (0,17)	3,16 (0,22)	3,15 (0,18)
	Si-O	1,66 (0,13)	1,64 (0,1)	1,68 (0,14)	1,66 (0,1)
	O-O	2,72 (0,25)	2,69 (0,21)	2,75 (0,24)	2,73 (0,22)
	O-Si-O	108,9 (13,1)	109,1 (11)	109,0 (13,8)	109,1 (11)
	Si-O-Si	145,1 (17,2)	147,5 (15,4)	141,7 (18,5)	146,0 (15,9)
	CN (Si-O)	4,02	4,01	3,99	4,00
	CN (O-Si)	2,01	1,99	2,00	2,00
Surface	Si-Si	3,09 (0,23)	3,08 (0,21)	3,12 (0,24)	3,11 (0,22)
	Si-O	1,66 (0,14)	1,65 (0,11)	1,68 (0,15)	1,67 (0,12)
	O-O	2,72 (0,25)	2,69 (0,22)	2,75 (0,24)	2,73 (0,22)
	O-Si-O	108,8 (14,8)	108,8 (13,2)	109,2 (15)	109,1 (12,8)
	Si-O-Si	137,2 (20)	137,9 (19,2)	135,8 (20,8)	137,8 (19,4)
	CN (Si-O)	3,98	4,00	3,88	3,95
	CN (O-Si)	1,98	1,99	1,93	1,97
Anneau 2			98°		95°

TABLE 2.4 – Moyenne des paramètres structuraux (distances en Å, angles en °) pour silice liquide (*déviatiion standard*) et coordinence des atomes (CN).

Pour la paire Si-O, le pic est le plus fin et le plus intense et caractérise les tétraèdres SiO<sub>4</sub> (figure 2.11 (b) et (e)). Ces FDR Si-O sont similaires à la surface et à l'intérieur du film, avec des distances moyennes Si-O de 1,66-1,68 Å (table 2.4). De la même manière, les FDR O-O sont indépendantes de leur position dans le film et la distance moyenne est comprise entre 2,72-2,75 Å (table 2.4).

Pour la paire Si-Si, on peut remarquer un pic peu intense à 2,5 Å sur la FDR en surface (figure 2.11 (d)), qui n'est pas présent à l'intérieur (figure 2.11 (a)). Ce petit pic est caractéristique des distances Si-Si dans des anneaux de petite taille, déjà reporté dans l'étude de Roder [121]. Concernant les valeurs moyennes, les distances Si-Si sont plus petites à la surface (3,09 Å pour BKS) qu'à l'intérieur (3,14 Å), tendances également observables pour CHIK. Cette différence met en évidence que les tétraèdres SiO<sub>4</sub> sont plus proches les uns des autres à la surface du film. Nous n'expliquons pas ce rapprochement des tétraèdres à la surface, puisque l'interaction entre deux siliciums est plutôt répulsive (interactions à courte portée introduits dans le potentiel CHIK mais les interactions électrostatiques Si-Si sont dominantes). Pour résumer, l'arrangement intra-tétraèdre (Si-O) est indépendant de sa localisation dans le film, ce qui n'est pas le cas de l'arrangement inter-tétraèdre (Si-Si) plus petit en surface.

Nous allons maintenant comparer les distances moyennes entre CHIK et BKS. D'après la table 2.4 les distances moyennes sont plus longues avec le potentiel CHIK. À titre d'exemple, la distance moyenne entre deux siliciums est calculée à 3,12 Å et 3,09 Å respectivement pour CHIK et BKS (à la surface). Avec CHIK, les atomes sont donc plus éloignés les uns des autres, et par conséquent confirme l'observation d'un film plus dilaté (figure 2.10).

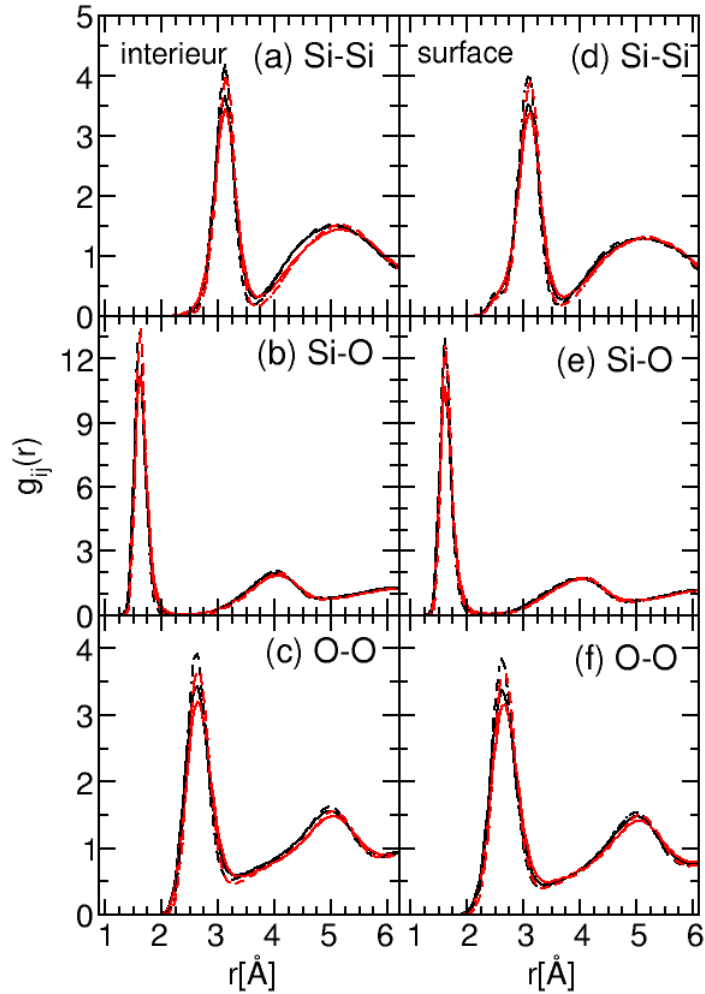


FIGURE 2.11 – Fonction de distribution radiale à l'intérieur (a,b,c) et à la surface (d,e,f) du film à l'état liquide (BKS : noir; CHIK : rouge; 3400K : ligne continue; 2500K : ligne pointillée).

### 2.4.1.3 Coordinence des atomes

Les valeurs moyennes des coordinences de chaque atome sont données dans la table 2.4 (CN), calculées comme mentionnées précédemment.

À l'intérieur du film, les coordinences sont indépendantes du potentiel, puisque les coordinences sont idéales à une valeur de 4 pour le silicium et de 2 pour l'oxygène. Pour BKS, il est également remarquable que les coordinences de la surface sont identiques à celles de l'intérieur.

À l'inverse, les coordinences CHIK ne sont pas identiques entre surface et intérieur. En effet en surface, elles sont de 3,88 pour les siliciums et de 1,93 pour les oxygènes à une température de 3400K (table 2.4). Le défaut le plus probable est un silicium trivalent avec une probabilité de 13% en surface (probabilité des siliciums en coordinence 4 : 85%). Dans le cas des oxygènes, les défauts sont des oxygènes pendants, c'est-à-dire des oxygènes monovalents. Ces liaisons

pendantes peuvent être considérées soit comme des artefacts (causés par le potentiel), soit comme des silanols (si les atomes d'oxygène sont saturés par des hydrogènes), soit comme des états de transition dus à la diffusion des atomes.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'environnement des atomes de silicium en coordination 4 pour savoir s'ils sont liés à quatre ponts siloxanes (O-Si) ou à des oxygènes sous (sur) valents. Pour cela, il est courant de parler d'espèce  $Q_n$  définie comme un atome de silicium tétravalent entouré d'un nombre  $n$  de siloxanes (O-Si) (figure 2.12). Un atome noté  $Q_4$  est donc un silicium entouré de quatre liaisons O-Si (rouge sur la figure 2.12). Un site  $Q_3$  est un atome lié par trois liaisons siloxanes O-Si et une liaison impliquant un oxygène sous-valent, pouvant représenter par exemple en surface un silanol isolé ou vicinal (si la liaison pendante est saturée par un H) (vert figure 2.12). Un site  $Q_2$  correspondrait par exemple à la configuration d'un silanol géminé, à savoir un silicium avec deux hydroxyles (bleu sur la figure 2.12).

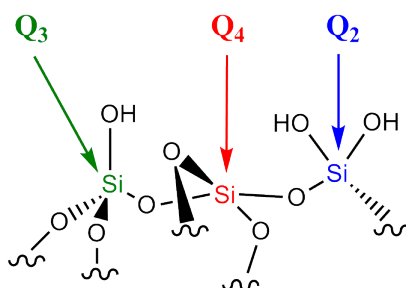


FIGURE 2.12 – Différenciation des espèces  $Q_n$  à la surface de silice.

L'environnement de chaque silicium (en coordination  $z=4$ ) a été analysé sur la surface et la probabilité associée aux espèces  $Q_n$  est décrite dans la table 2.5.

À 3400K, la probabilité des  $Q_4$  est de 94% et 83,6% respectivement pour BKS et CHIK. Par ailleurs, la surface BKS présente peu d'espèces  $Q_3$  (5,8%) au contraire de la surface CHIK qui en comptabilise 16,2%. En d'autres termes, la surface CHIK contiendrait plus de sites susceptibles de devenir des silanols isolés (vicinaux). La probabilité des espèces  $Q_2$  est quasiment nulle, caractérisant la faible probabilité d'avoir des silanols géminaux en surface.

À une température plus basse (2500K), la probabilité des espèces  $Q_3$  a été divisée par deux pour les deux potentiels, et montre toujours une plus grande probabilité de présence pour CHIK.

Surface	3400K		2500K	
	BKS	CHIK	BKS	CHIK
$Q_4$	94,2	83,6	97,2	91,4
$Q_3$	5,8	16,2	2,8	8,6
$Q_2$	0	0,2	0	0

TABLE 2.5 – Probabilité (sur les Si  $z=4$ ) des espèces  $Q_n$  à la surface de la silice liquide.

#### 2.4.1.4 Distribution des angles

Les distributions des angles Si-O-Si sont représentées sur la figure 2.13 et les valeurs moyennes données dans la table 2.4. Les valeurs moyennes des angles sont équivalentes entre les potentiels BKS et CHIK et également indépendantes de la température. Nous allons donc nous concentrer sur les différences entre l'intérieur et la surface.

Les simulations BKS ou CHIK donnent des angles O-Si-O similaires à la surface et l'intérieur à une valeur de  $109^\circ$ , caractéristique d'un tétraèdre parfait.

En ce qui concerne les angles Si-O-Si, l'intérieur du film est caractérisé par une distribution asymétrique (figure 2.13 (a)) avec une valeur moyenne de  $145^\circ$  (table 2.4). À la surface, la distribution Si-O-Si est également asymétrique (figure 2.13 (b)) mais la valeur moyenne est calculée à  $136^\circ$ . En surface, les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont donc plus proches les uns des autres (corrélé avec les distances Si-Si plus courtes en surface).

En ce qui concerne cette distribution en surface (figure 2.13 (b)), un pic apparaît à une valeur de  $95\text{-}98^\circ$  pour les deux potentiels. Ce pic est caractéristique des angles Si-O-Si dans les anneaux de taille 2.

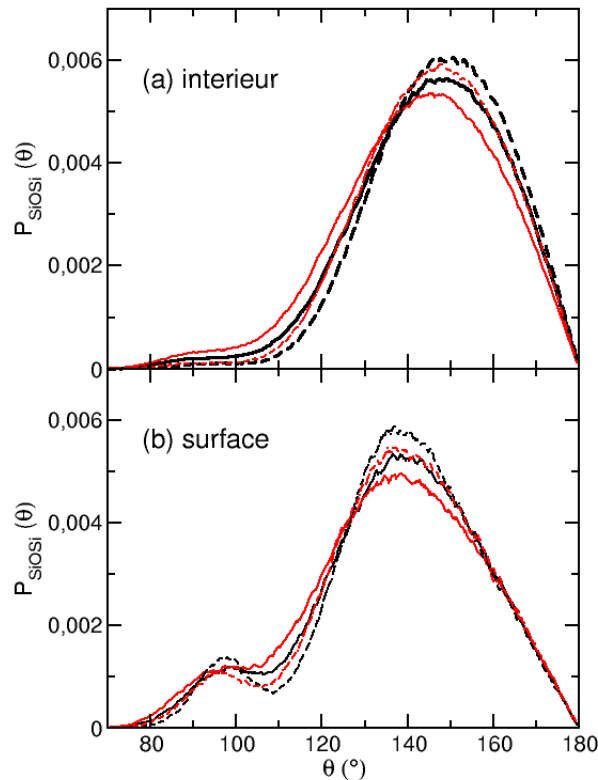


FIGURE 2.13 – Distribution des angles Si-O-Si à l'intérieur (a) et la surface (b) du film à l'état liquide (noir : BKS ; CHIK : rouge ; 3400K : ligne continue ; 2500K : ligne pointillée).

### 2.4.1.5 Distribution des anneaux

A l'intérieur du film, les distributions des anneaux (figure 2.14 (a)) sont indépendantes du potentiel et centrées sur des anneaux de taille 5 et 6 unités Si-O (cycles à 10 et 12 atomes). Les anneaux de taille 6 sont caractéristiques de la structure locale de la  $\beta$ -cristobalite [152]. Au delà des anneaux 5 et 6, l'intérieur du film est défini par une proportion de 20% et 13% des anneaux de taille 7 et 4 tandis que les autres anneaux sont en proportion négligeable. Cette distribution, caractéristique de l'intérieur du film, est similaire à celle obtenue pour le solide massif.

En surface, les distributions des anneaux (figure 2.14 (b)) sont également centrées sur des anneaux de taille 5 (un peu moins d'anneaux de taille 6). Contrairement à l'intérieur, les anneaux de taille 4 et inférieure sont en plus grande proportion. La surface est donc caractérisée par des cycles de plus petites tailles. Nous allons nous intéresser à ces petits cycles, plus particulièrement aux anneaux de taille 2 et aux liaisons pendantes (« anneau de taille 1 ») sur la surface.

En ce qui concerne les anneaux de taille 2, la densité calculée pour BKS est de 0,55 et 0,49 anneaux/nm<sup>2</sup> à 3400 et 2500K. Le potentiel CHIK donne des densités similaires à BKS (0,59/nm<sup>2</sup> à 3400K et 0,5/nm<sup>2</sup> à 2500K). Ces cycles contraints sont donc présents sur les surfaces et leur quantité est dépendante de la température de la simulation.

En ce qui concerne les liaisons pendantes, leur densité à 3400K est de 1,28/nm<sup>2</sup> pour le potentiel CHIK. A contrario, elle est de 0,36/nm<sup>2</sup> pour la surface BKS. Sur ces résultats, nous pouvons conclure que la surface CHIK est composée d'un grand nombre de liaisons pendantes (trois fois plus important que BKS), susceptibles de devenir des silanols isolés ou vicinaux (à condition que ces oxygènes soient saturés par des hydrogènes).

### 2.4.1.6 Propriétés dynamiques

Les déplacements carré moyen (MSD) des atomes d'oxygène sont présentés sur la figure 2.15 pour les potentiels BKS et CHIK. Pour un temps inférieur à 0,03 ps, les particules ont une trajectoire balistique et ne sont pas affectées par les autres particules. Entre 0,03 et 1 ps, ces atomes entrent en interaction avec les atomes voisins qui forment une cage (d'où un pallier sur la figure). Enfin, à partir de 1 ps, les particules s'échappent de cette cage et diffusent. Les atomes d'oxygène sont plus diffusifs que les atomes de silicium, ce qui a pour conséquence directe un déplacement moyen plus rapide que les siliciums. D'après la figure 2.15, à 3400K le régime transitoire est beaucoup plus court pour CHIK que pour BKS (plateau distinct pour BKS), interprété comme un faible temps d'emprisonnement de la particule dans la cage de voisins. À la surface, les atomes restent peu de temps emprisonnés par la cage de voisins et diffusent plus rapidement que les particules de l'intérieur du film.

Nous n'avons pas calculé les énergies d'activation des oxygènes et siliciums puisque nous avons simulé le film seulement à deux températures (3400 et 2500K) pour le liquide, ce qui n'est pas suffisant à la détermination de ces grandeurs.

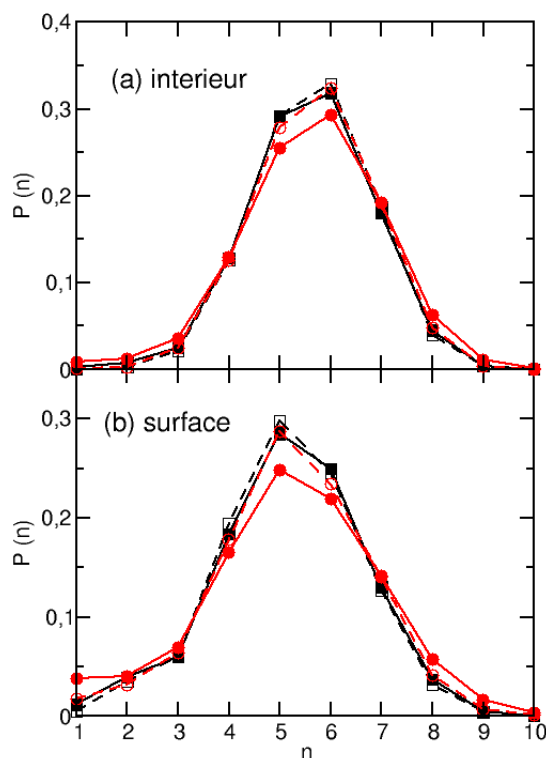


FIGURE 2.14 – Distribution des anneaux à l'intérieur (a) et surface (b) du film à l'état liquide (BKS : noir ; CHIK : rouge ; 3400K : ligne continue ; 2500K : ligne pointillée).

#### 2.4.1.7 Conclusion de l'étude de la silice liquide

La surface de silice liquide ne peut être assimilée au « bulk » (intérieur) et montre des propriétés structurales et dynamiques spécifiques. En effet, la surface se caractérise par des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  proches, des cycles (-Si-O-) de plus petite taille, des atomes en sous coordination (notamment les liaisons pendantes) et un comportement diffusif plus prononcé. Cependant, elle garde une caractéristique majeure de la silice, à savoir des siliciums principalement dans un environnement tétraédrique. Le potentiel CHIK diffère de BKS sur certaines caractéristiques : la silice CHIK est plus dilatée, les atomes sont généralement plus éloignés les uns des autres et la densité des liaisons pendantes est plus importante. Dans la suite, nous allons nous intéresser aux propriétés de la surface de silice vitreuse, toujours par comparaison des potentiels CHIK et BKS.

#### 2.4.2 Silice vitreuse

La silice vitreuse a été modélisée à partir des échantillons à 3400K à deux températures : 1000K et 300K. La température de 1000K est relative à la température de prétraitement expérimentale de la nanoparticule.

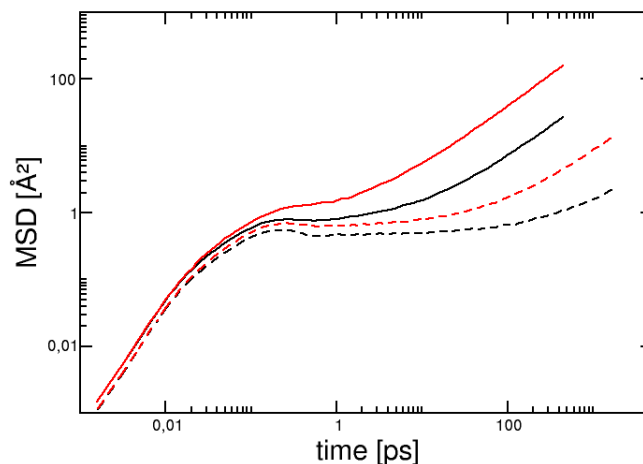


FIGURE 2.15 – Déplacement carré moyen des atomes O à la surface du film à l'état de liquide (BKS : noir ; CHIK : rouge ; 3400K : ligne continue ; 2500K : ligne pointillée).

#### 2.4.2.1 Profil de densité

Le profil de densité de la silice vitreuse est représenté sur la figure 2.16 à 1000K (même profil obtenu à 300K). Comme pour le liquide, ce profil permet de définir les épaisseurs des surfaces, qui sont plus petites que celles obtenues dans le liquide (5 et 7 Å pour BKS et CHIK). De plus ces épaisseurs ne sont pas dépendantes de la température, et montrent que le film CHIK est plus dilaté (plus grande épaisseur).

La densité de l'intérieur du verre (figure 2.16) présente une plus grande fluctuation autour d'une valeur moyenne comparée à celle obtenue pour le liquide (figure 2.10). Cette distinction verre-liquide correspond à la mise en place de l'ordre à courte et moyenne distance en absence de l'agitation thermique pour la silice amorphe. Les densités de la silice vitreuse sont de 2,4 et 2,3 g/cm<sup>3</sup> pour BKS et CHIK, dont cette dernière est plus proche de la valeur expérimentale de 2,2 g/cm<sup>3</sup> [153, 154].

Par ailleurs, on note la présence de pics à l'interface surface-intérieur, dont l'intensité est plus prononcée sur le profil de densité partielle du silicium (figure 2.16 (b)). Ces pics ont également été signalés par d'autres études sur la silice avec le potentiel BKS [151], un potentiel à 3-corps [113] ou un champ de force polarisable [155]. Au vu des résultats du liquide, cet excès de silicium à l'interface n'est peut-être pas un artéfact de la DM classique et du champ de force mais peut être la conséquence de l'excédent de liaisons pendantes en surface. Cette hypothèse se justifierait sur l'électroneutralité et l'équilibre du motif SiO<sub>2</sub>.

#### 2.4.2.2 Fonction de distribution radiale

Les fonctions de distribution radiale (FDR) de la silice vitreuse sont représentées sur la figure 2.17 et les valeurs moyennes des distances sont reportées au sein de la table 2.6.



		BKS		CHIK		Expérience	
T (K)		1000	300	1000	300		
Intérieur	Si-Si	3,11 (0,13)	3,11 (0,11)	3,13 (0,15)	3,13 (0,13)	Si-Si	3,12 <sup>(a)</sup>
	Si-O	1,63 (0,06)	1,62 (0,04)	1,65 (0,06)	1,64 (0,04)		3,077 <sup>(b)</sup>
	O-O	2,66 (0,16)	2,65 (0,14)	2,68 (0,15)	2,68 (0,13)	Si-O	1,62 <sup>(a)</sup>
	O-Si-O	109,2 (9,0)	109,3 (7,9)	109,3 (8,6)	109,4 (6,8)		1,608 <sup>(c)</sup>
	Si-O-Si	149,1 (14,7)	150,0 (14,2)	147,3 (16,3)	148,4 (15,9)	O-O	2,65 <sup>(a)</sup>
	CN(O-Si)	2,00	2,00	2,00	2,00		2,626 <sup>(c)</sup>
Surface	Si-Si	3,06 (0,18)	3,05 (0,17)	3,07 (0,14)	3,06 (0,2)	O-Si-O	109,5 <sup>(a)</sup>
	Si-O	1,63 (0,07)	1,63 (0,05)	1,65 (0,07)	1,64 (0,05)		109,7 <sup>(d)</sup>
	O-O	2,67 (0,19)	2,66 (0,16)	2,69 (0,17)	2,69 (0,15)		109,4 <sup>(e)</sup>
	O-Si-O	109,0 (11,4)	109,1 (10,3)	109,2 (11,1)	109,3 (9,5)	Si-O-Si	144 <sup>(a)</sup>
	Si-O-Si	139,2 (18,6)	140,7 (18)	137,2 (21)	138,6 (20,9)		142 <sup>(f)</sup>
	CN(Si-O)	3,99	4,00	3,97	3,96		153 <sup>(e)</sup>
	CN(O-Si)	1,99	2,00	1,97	1,96		
	O-Si-O (anneau 2)	81		84			
Si-O-Si (anneau 2)	98		95				

TABLE 2.6 – Moyennes des paramètres structuraux (distances en Å, angles en °) pour le verre de silice (*déviatiion standard*) et coordinence des atomes (CN).

<sup>(a)</sup> : référence [154] ; <sup>(b)</sup> : référence [156] ; <sup>(c)</sup> : référence [157] ; <sup>(d)</sup> : référence [158] ; <sup>(e)</sup> : référence [159] ; <sup>(f)</sup> : référence [160].

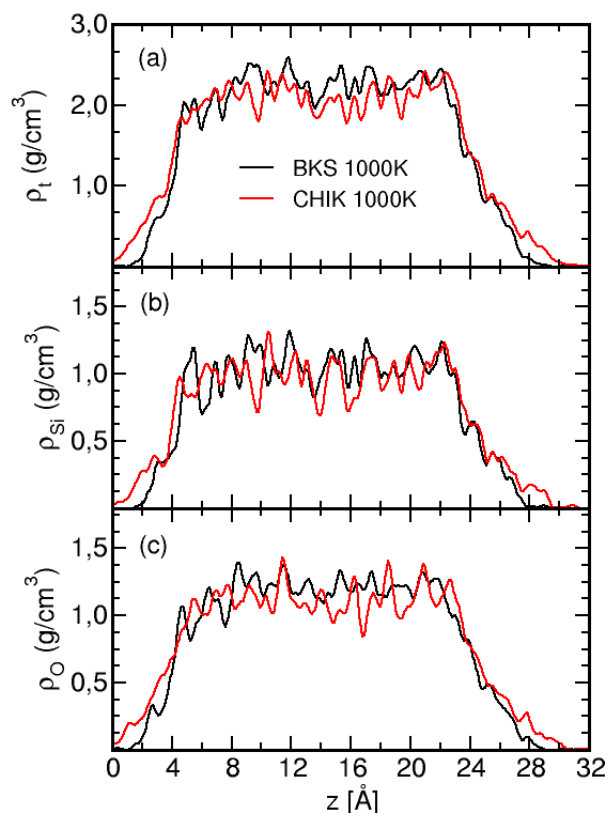


FIGURE 2.16 – Profil de densité totale (a) et partielles Si (b) et O (c) du film à l'état de verre à 1000K (BKS : noir ; CHIK : rouge).

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que les FDR du verre (figure 2.17) sont caractérisées par des pics plus fins et plus intenses que leurs analogues de la silice liquide (figure 2.11). À partir de ces observations, il semble que pour la silice amorphe l'arrangement de chaque silicium ou oxygène par rapport à leurs voisins est bien régulier. Nous allons maintenant comparer les distances moyennes entre l'intérieur du film et la surface.

Comme pour le liquide, les distances moyennes Si-O et O-O sont similaires à l'intérieur et à la surface du verre et indépendantes de la température. À l'inverse, la distance moyenne Si-Si est plus courte sur la surface. Par conséquent, la surface de silice amorphe se caractérise par des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  non déformés mais plus proches les uns des autres, par rapport au solide massif.

Par ailleurs, les distances calculées avec CHIK sont plus grandes de 0,02 Å que celles de BKS. Cette remarque avait également été observée pour le liquide. Ces distances théoriques BKS et CHIK sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues par diffraction des rayons-X sur la silice vitreuse [154, 156, 157] (table 2.6 Expérience). Ces expériences mesurent les distances entre atomes de la surface mais prennent également en compte la partie « bulk ».

La plus nette différence avec le liquide concerne l'apparition d'un pic sur la FDR O-O à une

valeur de  $2,2 \text{ \AA}$  (figure 2.17 (f)). Ce pic n'est pas visible sur le FDR O-O de l'intérieur, mais n'était également pas présent pour le liquide probablement à cause de l'agitation thermique (figure 2.11). Cette distance O-O est caractéristique des anneaux de taille 2, confirmée par la distance Si-Si à  $2,5 \text{ \AA}$  sur la FDR Si-Si (figure 2.17 (d)) également observable. En surface, ces FDR suggèrent la présence d'anneaux de taille 2.

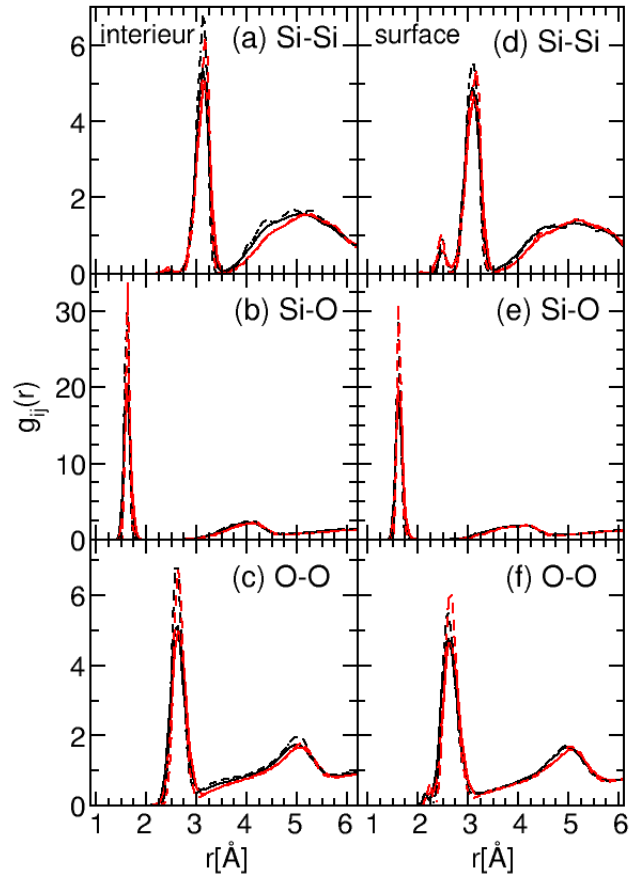


FIGURE 2.17 – Fonction de distribution radiale à l'intérieur (a),(b),(c) et à la surface (d),(e),(f) du film à l'état de verre (BKS : noir ; CHIK : rouge ; 1000K : ligne continue ; 300K ligne pointillée).

### 2.4.2.3 Coordinence

Les valeurs moyennes des coordinences des siliciums et des oxygènes sont données dans la table 2.6. Les coordinences sont indépendantes de la température à l'intérieur et à la surface du film solide. Comme pour le liquide, l'intérieur du film est composé de  $\text{SiO}_4$  où la coordinence des atomes est idéale.

D'ailleurs en surface, les coordinences moyennes CHIK sont de 3,97 et 1,97 pour le silicium et l'oxygène (table 2.6). Les siliciums trivalents sont en faible quantité et représentent une probabilité de 3% du total des siliciums. À l'inverse, les oxygènes en coordinence de 1, c'est-à-dire les liaisons pendantes, sont en quantité non négligeable (probabilité de 6%). Elles sont,

tout de même, en plus faible quantité par rapport à la silice liquide.

Comme précédemment, la probabilité des sites  $Q_n$  pour les siliciums ( $z=4$ ) est donnée dans la table 2.7. La surface BKS est composée de 96,1 et 3,9% d'espèces  $Q_4$  et  $Q_3$ , ce qui représente une faible diminution par rapport au liquide. Par analogie, la surface CHIK est composée de 89,3 et 10,7% d'espèces  $Q_4$  et  $Q_3$ , illustrant une probabilité deux fois plus grande d'avoir des silanols isolés ou vicinaux ( $Q_3$ ) sur la surface (1000 K). En diminuant la température (300 K), les espèces  $Q_3$  sont plus probables sur la surface (quelque soit le potentiel).

	1000K		300K	
Surface	BKS	CHIK	BKS	CHIK
$Q_4$	96,1	89,3	95,9	88,3
$Q_3$	3,9	10,7	4,1	11,7
$Q_2$	0	0	0	0

TABLE 2.7 – Probabilité (des Si  $z=4$ ) des espèces  $Q_n$  à la surface du verre de silice.

D'un point de vue expérimental, la RMN du  $^{29}\text{Si}$  (CPMAS) peut donner des informations qualitatives sur ces espèces  $Q_n$  et distinguer les silanols géminaux ( $Q_2$ ) des isolés (ou vicinaux) ( $Q_3$ ) et également des ponts siloxanes ( $Q_4$ ) par leur signature RMN (table 1.2) [104, 90, 161]. À partir des intensités de ces pics RMN, il est possible de mesurer quantitativement un rapport des populations (par exemple silanols géminaux par rapport aux silanols isolés). Sur une silice Aerosil® (sans traitement de température), Legrand et collaborateurs ont estimé la densité de silanols à  $16,9/\text{nm}^2$ , dont 69,3% des siliciums sont des  $Q_4$  et 24,4% sont des  $Q_3$  [104, 161]. Les résultats de la surface CHIK seraient en meilleur accord avec ces valeurs expérimentales.

#### 2.4.2.4 Distribution des angles

Les distributions angulaires O-Si-O et Si-O-Si sont représentées sur la figure 2.18 et les valeurs moyennes données dans la table 2.6. Comme pour le liquide, les angles O-Si-O de  $109^\circ$  sont caractéristiques de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  idéaux, et sont indépendants de la température et du potentiel (figure 2.18 gauche). Ces valeurs théoriques BKS et CHIK sont similaires aux données expérimentales [154, 158, 159].

En ce qui concerne les distributions Si-O-Si, l'intérieur est caractérisé par une distribution asymétrique, similaire à celle obtenue pour le liquide (valeur moyenne  $150^\circ$ ). Par contre, un pic apparaît avec une très faible intensité à une valeur de  $90^\circ$ . En surface, la distribution de cet angle est différente de celle du liquide, car elle est particulièrement asymétrique. Le pic est assez fin à la valeur maximale de  $136^\circ$  (table 2.6 (b) droite) et rend compte d'une surface composé d'une grande probabilité d'angles Si-O-Si proche de  $136^\circ$ . Comme pour le liquide, cette valeur reflète un rapprochement des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  en surface, confirmé sur les distances Si-Si plus courtes.

D'un point de vue expérimental, il existe différentes mesures qui ont déterminé les distributions des angles de la silice vitreuse. Par exemple, Mozzi et collaborateurs [154] ont obtenu

par diffraction des rayons-X une large distribution Si-O-Si centrée à  $144^\circ$ . Ce résultat a été approuvé par Coomb [158] et Pettifer [160] mais pas par Neufeind et Liss [162]. En effet, la distribution Si-O-Si de cette dernière étude combinant la diffraction des rayons-X et des neutrons, a été comparé sur celle de Mozzi et a révélé une différence au niveau de la largeur de la distribution [162]. Une étude plus récente a utilisé la RMN du  $^{29}\text{Si}$  comme alternative aux expériences de diffraction, car la RMN peut être directement corrélée à la distribution des angles [163]. Elle a permis de démontrer que la distribution Si-O-Si de Mozzi n'était pas en accord avec la spectroscopie RMN, qui détermine une distribution moins large et centrée à une valeur de  $151^\circ$ . Cette distribution a été également obtenue par Tucker et collaborateurs en raffinant leurs résultats par des calculs Monte Carlo inversé (RMC) [164]. La valeur moyenne de l'angle (environ  $150^\circ$ ) calculée à l'intérieur du film est en meilleur accord avec ces dernières études (table 2.6).

En ce qui concerne les anneaux de taille 2, leur signature apparaît sur les distributions O-Si-O vers  $90-100^\circ$  (figure 2.18 (b) droite) et différencie les deux potentiels : CHIK a un pic plus intense et centrée sur de plus petite valeur d'angle par rapport à BKS. Ce pic, également présent à l'intérieur du film, est probablement un artefact dû à la vitesse de trempe ou bien à l'absence d'agitation thermique à la température de la silice amorphe. Sur les distributions O-Si-O, un pic associé aux anneaux de taille 2 apparaît également et n'était pas visible pour le liquide (figure 2.18 (b) gauche). Au final, les angles de ces sites contraints sont de  $81^\circ$  (O-Si-O) et  $98^\circ$  (Si-O-Si) pour BKS et de  $84^\circ$  et  $95^\circ$  pour CHIK. Garofalini avec un potentiel à 3-corps a donné une première estimation de ces angles compris entre  $75-95^\circ$  et  $90-115^\circ$  respectivement pour O-Si-O et Si-O-Si [113]. Des calculs *ab initio* sur des clusters représentant ces anneaux de taille 2 ont été réalisés par le groupe de Pacchioni, qui a déterminé des angles O-Si-O de  $91^\circ$  et Si-O-Si de  $89^\circ$ . Ces calculs *ab initio* sont en meilleur accord avec les résultats obtenus par le potentiel CHIK [165].

#### 2.4.2.5 Distribution des anneaux

Les distributions des anneaux sont similaires entre les deux potentiels à l'intérieur du film de silice d'après figure 2.19 (a). Comme pour le liquide, les cycles de 12 atomes (anneaux de taille 6) sont majoritaires à l'intérieur du film et caractéristiques de la structure locale de cristobalite.

En surface, les distributions des anneaux sont indépendantes de la température pour un même potentiel (figure 2.19 (b)). Les anneaux de taille 5 sont majoritaires en surface avec une probabilité de 30%. Les anneaux de taille 4, peu présents à l'intérieur du film (12%), constituent 20% des anneaux de la surface. Nous allons nous intéresser aux anneaux de petite taille : les anneaux de taille 2 et les liaisons pendantes.

En ce qui concerne les anneaux de taille 2, leur densité est de 0,50 et 0,77/nm<sup>2</sup> respectivement pour les surfaces BKS et CHIK à 300K. Pour BKS, la densité des anneaux 2 est équivalente pour la surface du liquide ou du verre. À l'inverse, la silice amorphe est composée de plus de ces petits cycles que le liquide pour CHIK. Garofalini a obtenu une densité de 0,13/nm<sup>2</sup> de

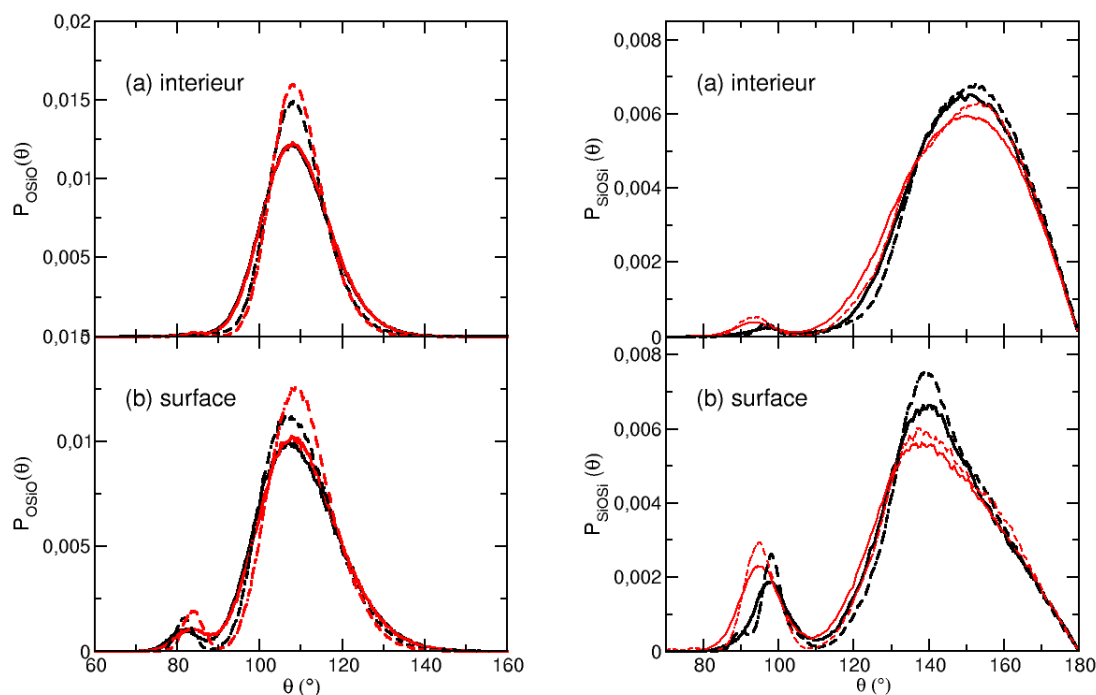


FIGURE 2.18 – Distribution des angles O-Si-O (gauche) et Si-O-Si (droite) à l'intérieur (a) et en surface (b) du film à l'état de verre (BKS : noir ; CHIK : rouge ; 1000K : ligne continue ; 300K : ligne pointillée).

ces cycles [113], en désaccord avec nos valeurs. Une autre étude de surface avec le potentiel BKS a déterminé une densité de  $0,25/\text{nm}^2$ , deux fois plus petite que notre valeur calculée avec le même potentiel [151]. Cette différence peut être attribuée au modèle de silice et aux caractéristiques des simulations différentes des nôtres.

En ce qui concerne les liaisons pendantes, leur densité est de  $0,2$  et  $0,75/\text{nm}^2$  pour BKS et CHIK en surface (300K). La surface CHIK est donc composée de quatre fois plus d'oxygène en sous valence que le potentiel BKS, ce qui a déjà été remarqué pour le liquide. Garofalini a calculé une densité de  $1,7/\text{nm}^2$  de liaisons pendantes avec un potentiel 3-corps [113], très éloignée de nos valeurs théoriques.

#### 2.4.2.6 Déplacement carré moyen

Les déplacements carré moyen des oxygènes sont présents sur la figure 2.20 pour les potentiels BKS et CHIK. Pour un temps inférieur à  $0,09$  ps, les particules sont dans le régime balistique et ne sont pas affectées par les autres particules. Entre  $0,09$  et  $1$  ps, ces atomes sont emprisonnés dans une cage formée par leurs voisins. Et pour un temps supérieur à  $1$  ps, la figure 2.20 montre la non diffusion des atomes dans le verre et une différence des valeurs du déplacement carré moyen ( $1000\text{K} : 0,2 \text{ \AA}^2$  ;  $300\text{K} : 0,07 \text{ \AA}^2$  pour CHIK).

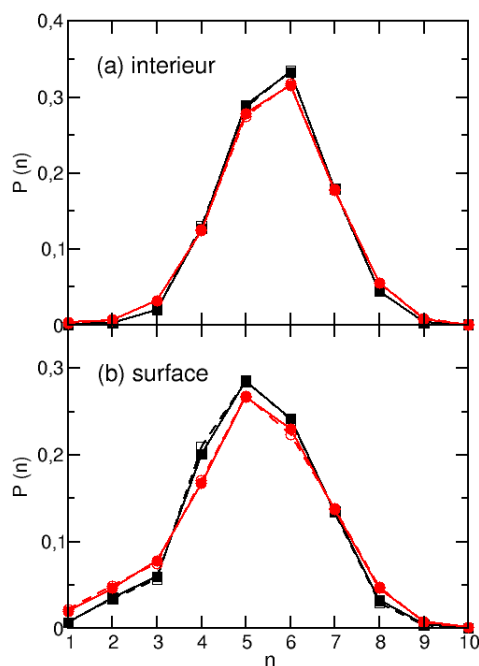


FIGURE 2.19 – Distribution des anneaux à l’intérieur (a) et à la surface (b) du film à l’état de verre (BKS : noir ; CHIK : rouge ; 1000K : ligne continue ; 300K : ligne pointillée).

### 2.4.3 Conclusion générale de l’étude de la silice déshydroxylée

La première question à laquelle répond cette étude confirme la validité du potentiel CHIK pour modéliser la surface de silice vitreuse. En effet, les résultats structuraux sont très similaires à ceux obtenus par le potentiel BKS, déjà en bon accord avec les résultats expérimentaux. La surface se caractérise par une compacité des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (plus proches les uns des autres contrairement au solide massif), la formation de cycles contraints (anneaux de taille 2) et la formation de liaisons pendantes. Ces deux dernières particularités sont spécifiques à la surface et n’apparaissent pas dans le solide massif.

Mais ces deux potentiels CHIK et BKS divergent sur la densité de ces défauts en surface. En effet, la surface CHIK présente une plus grande probabilité d’obtenir ces défauts que BKS. Dans l’hypothèse que les liaisons pendantes soient des silanols par saturation des oxygènes par des hydrogènes, le potentiel CHIK serait en meilleur accord ( $0,75/\text{nm}^2$  à 300K) avec la nanoparticule de silice composée d’un silanol isolé/ $\text{nm}^2$ .

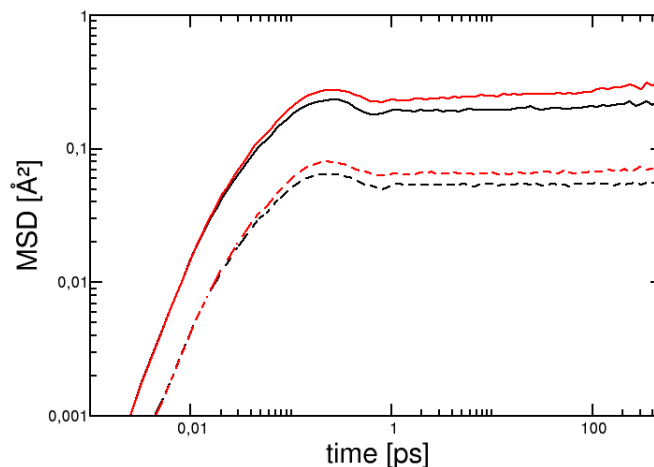


FIGURE 2.20 – Déplacement carré moyen (MSD) des oxygènes en surface du film à l'état de verre (BKS : noir ; CHIK : rouge ; 1000K : ligne continue ; 300K : ligne pointillée).

**Dans cette étude d'un film de silice déshydroxylée (liquide ou amorphe), la surface de silice se distingue de l'intérieur sur ces différentes propriétés : rapprochement des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (Si-Si et Si-O-Si), défauts de coordination (Si  $z=3$ , O  $z=1$ ), apparition d'oxygènes pendants et d'anneaux de petite taille (cycles à 4). De la même manière, le potentiel CHIK semble adapté pour décrire les propriétés (structurale ou dynamique) de la surface mais se distingue de BKS sur les points suivants : dilatation du film (profil de densité et distances), plus grande densité de défauts en surface (liaisons pendantes, anneaux de taille 2).**

*Face à ces résultats, nous devons nous poser la question suivante : ces défauts sont-ils caractéristiques de la surface de silice amorphe ou sont-ils un artefact de la dynamique moléculaire classique ainsi que du potentiel employé (BKS versus CHIK) ?*

### 2.4.3.1 L'apport des études expérimentales

D'un point de vue expérimental, des études menées par Morrow et Cody ont déterminé la présence d'hydroxyles (OH) sur la silice par spectroscopie IR [166]. Ces analyses par spectroscopie IR ont également mis en évidence des anneaux de taille 2 sur la silice [167]. Pour confirmer cette analyse, une autre étude par spectroscopie IR a également mis en évidence les anneaux de taille 2 sur une silice amorphe déshydroxylée [168]. La signature IR de ces anneaux est une large bande avec deux pics distincts à 908 et 888  $\text{cm}^{-1}$  (figure 2.21). Les deux pics de ces petits anneaux suggèrent que ces cycles ne sont pas symétriques mais asymétriques, caractérisés par des angles Si-O-Si et O-Si-O non équivalents. La densité expérimentale de ces anneaux de taille 2 est comprise entre 0,2 et 0,4 anneaux/ $\text{nm}^2$  [169].



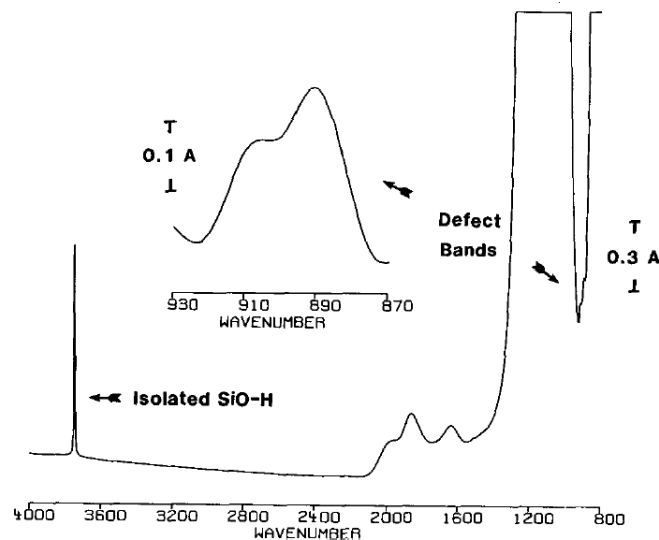


FIGURE 2.21 – Signature des anneaux de taille 2 sur le spectre FTIR [168].

### 2.4.3.2 L'apport des études théoriques

D'un point de vue théorique, Parrinello et collaborateurs ont modélisé deux surfaces de silice dans le but de reproduire la signature IR des anneaux de taille 2 [170]. La cristobalite, formée de silanols vicinaux (densité de  $4,5/\text{nm}^2$ ), a été reconstruite en contraignant deux silanols à former des anneaux de taille 2. Le spectre IR des anneaux a été modélisé ( $791$  et  $841\text{ cm}^{-1}$ ) et confirme les valeurs expérimentales ( $908$  et  $888\text{ cm}^{-1}$ ) [168]. Une surface de silice amorphe a également été réalisée à partir de la DM classique (potentiel BKS). Ce modèle (modélisé en CPMD) a ensuite été reconstruit (même procédure que précédemment) pour obtenir également des anneaux de taille 2 (densité de  $0,5/\text{nm}^2$ ). Les deux pics IR de ces petits cycles ont été caractérisés à  $849$  et  $856\text{ cm}^{-1}$ , en meilleur accord avec les données expérimentales par rapport à la  $\beta$ -cristobalite. Les valeurs théoriques différentes sur ces deux formes de la silice peuvent soulever l'hypothèse d'une dépendance de la signature de ces anneaux de taille 2 à leur environnement.

Une étude de la surface de silice amorphe a été réalisée par Mischler et collaborateurs en DM *ab initio* (CPMD) [135]. Pour ce qui est de la modélisation, le solide massif de silice a été créé par DM classique avec le potentiel BKS à  $3400\text{K}$ . Ce solide massif équilibré a, ensuite, été refroidi à une température de  $300\text{K}$ . La silice amorphe ainsi formée est tronquée au niveau des liaisons Si-O pour obtenir des oxygènes isolés en surface saturés par des hydrogènes. Une couche de vide a ensuite été ajoutée et la surface de silice amorphe équilibrée par des DM *ab initio* (CPMD). La comparaison de la surface obtenue par DM classique et *ab initio* a conduit à noter une différence sur les anneaux de taille  $n < 5$ . Plus particulièrement, la densité des anneaux de taille 2 sur la surface « classique » est deux fois plus élevée que sur la surface « *ab initio* » [134]. À titre informatif, la densité calculée avec BKS est similaire à celle que nous avons obtenu avec le même potentiel. Cette étude confirme le point suivant : les anneaux de taille 2 ne sont pas des artéfacts de la simulation car ils ont également été retrouvés par des

calculs CPMD (mais en moins grande quantité).

À partir de ces différentes études théoriques, les anneaux de taille 2 ne semblent pas être un artefact de notre étude. Cependant, la DM classique avec un champ de force à 2-corps permet une flexibilité des angles Si-O-Si (inter-tétraèdre) et ceux des tétraèdres SiO<sub>4</sub> (O-Si-O). Cette flexibilité peut conduire à des angles proches de 90° et par conséquent à des sites fortement contraints. La DM classique (avec un champ de force à 2-corps) favoriserait la formation de ces petits cycles, ce qui justifierait les densités non négligeables que nous avons déterminées.

*La théorie et l'expérience nous apporte donc la réponse à notre question : les anneaux de taille 2 sont bien caractéristiques de la surface de silice amorphe.* Nos modélisations sont cohérentes avec ce fait, mais la densité calculée est surestimée par rapport à la valeur expérimentale. Maintenant, nous allons nous intéresser à la modélisation d'une surface de silice partiellement hydratée.

## 2.5 Surface de silice hydroxylée

Pour représenter la surface de silice hydroxylée, nous allons reprendre notre surface de silice déshydroxylée et ajouter des molécules d'eau (réaction inverse du processus de déshydroxylation). La modélisation de l'interaction d'une molécule d'eau avec la surface de silice déshydroxylée pose alors les différentes questions :

- quels sont les sites de la surface déshydroxylée susceptibles de réagir avec des molécules d'eau ?
- comment représenter la surface hydroxylée expérimentale, composée de silanols isolés distants de 10 Å ?
- par quelle méthode théorique modélisée cette interaction H<sub>2</sub>O-silice ?

Nous allons essayer de répondre à ces questions dans cette partie, dont l'objectif est d'avoir un premier modèle de surface de silice partiellement hydratée.

### 2.5.1 Quels sont les sites réactifs de la surface de silice déshydroxylée ?

#### 2.5.1.1 Les réponses expérimentales

Des éléments de réponse ont été apportés par Morrow et Cody grâce à leurs études expérimentales, sur les réactions de molécules d'eau et d'ammoniac avec une silice fortement déshydroxylée [166, 167]. Par spectroscopie IR, ils ont noté la disparition de la signature IR des anneaux de taille 2 vers 900 cm<sup>-1</sup> (figure 2.21) lors de l'ajout de vapeur d'eau en grande quantité sur la silice. La disparition de ce pic (des cycles contraints) est corrélée avec l'apparition des signatures des silanols (pic à 3747 cm<sup>-1</sup>) [171].

À partir de ces observations, Cody et Morrow ont postulé que les anneaux de taille 2 sont des sites réactifs sur la surface de silice. Le mécanisme de réaction de ces anneaux de taille 2 et l'eau a été envisagé comme une réaction acido-basique, où le cycle à 4 est un acide de

Lewis et l'eau une base. Ce mécanisme est représenté sur la figure 2.22 et envisage donc la formation de deux silanols vicinaux sur un anneau de taille 2.

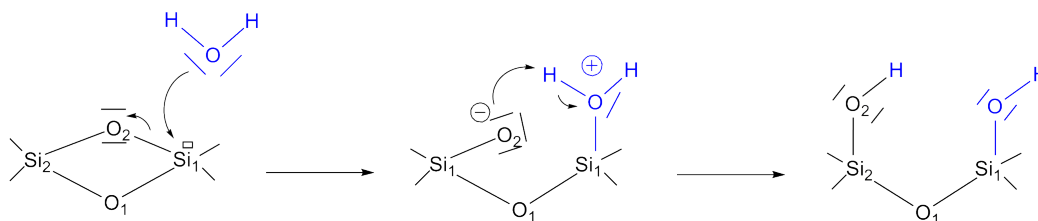


FIGURE 2.22 – Réaction acido-basique de la molécule d'eau sur un anneau de taille 2.

La haute réactivité de ces anneaux de taille 2 est associée à la forte contrainte de cette géométrie. En effet, l'énergie de tension de l'anneau de taille 2 a été calculée à 16 kcal/mol sur des modèles de cluster [165].

### 2.5.1.2 État de l'art de la modélisation de la surface hydroxylée

**Un point de départ : la silice cristalline** La silice cristalline, la  $\beta$ -cristobalite, est un modèle acceptable de silice, puisque la silice amorphe est composée en grande majorité de cycles à 12 atomes [112, 111, 172, 170].

Le processus de déshydroxylation a donc été étudié sur la  $\beta$ -cristobalite par des calculs DFT [111, 172]. Ce mécanisme implique une reconstruction complexe de surface, engendrée par des transferts d'unités  $\text{SiO}_2$  assistés ou non par les molécules d'eau [172]. Cette reconstruction de surface est complexe et dépendante de la taille du modèle.

**La silice amorphe** Pour la silice amorphe, il est plutôt d'usage d'étudier le processus d'hydratation à partir d'une silice déshydroxylée.

En dynamique moléculaire classique, le groupe de Garofalini a modélisé des molécules d'eau sur une surface amorphe à l'aide d'un potentiel à 3-corps [116, 114]. Après l'hydratation, la topologie de la surface a été modifiée, notamment le nombre de défauts a diminué. En effet, les atomes en sous coordination (liaison pendante, Si en coordination de 3) et les anneaux de taille 2 ne sont plus présents en surface après le processus d'hydratation. De plus, Garofalini a essayé de comprendre le mécanisme d'adsorption de l'eau sur la surface mais sans succès. Ce mécanisme est complexe, car il conduit à des ruptures successives de liaisons Si-O et des réarrangement de cycles [114].

Une surface hydroxylée a été obtenue par Tielens et collaborateurs par des calculs DFT périodiques (surface déshydroxylée obtenue par de la DM classique) [110]. Les silanols en surface ont une densité de  $5,8/\text{nm}^2$ , avec une grande proportion de silanols vicinaux. Les propriétés RMN, IR et énergétique (réaction avec l'eau) ont été analysées et confirment que ce modèle est représentatif d'une surface de silice amorphe hydroxylée. De notre point de vue, cette surface est intéressante car elle a été suffisamment caractérisée pour être validée. Mais

elle ne correspond pas à celle que nous souhaitons (la densité de silanols est cinq fois trop élevée).

La littérature est riche en informations sur la surface de silice cristalline ou amorphe hydroxylée. Ici, nous avons fait le choix de présenter quelques études théoriques pour montrer la difficulté de comprendre le mécanisme d'hydratation ou de déshydroxylation. Au vu des résultats expérimentaux, les anneaux de taille 2 sont réactifs avec les molécules d'eau. C'est pour cette raison que notre stratégie est de faire réagir une molécule d'eau sur ces petits cycles. Avant d'aborder la stratégie pour obtenir une surface avec un silanol isolé/nm<sup>2</sup>, nous allons nous intéresser au potentiel d'interaction entre l'eau et la surface de silice.

## 2.5.2 Le champ de force et la stratégie

### 2.5.2.1 Quel champ de force pour modéliser l'interaction eau-silice ?

En dynamique classique, le groupe de Garofalini est le premier à avoir développé un champ de force pour représenter les interactions eau-silice [114]. Ce potentiel à 3 corps n'est malheureusement pas dans la continuité de celui de notre modèle de silice amorphe déshydroxylée. Il ne sera donc pas utilisé dans notre étude.

Dans la continuité du potentiel BKS, un récent potentiel a été développé par Hassanali et collaborateurs pour modéliser la chimisorption de molécules d'eau sur une surface de silice [173, 174, 117, 175]. Ce potentiel est de la même forme que BKS (équation (2.16)) avec les mêmes paramètres pour les paires Si-Si, Si-O et O-O. Pour représenter les interactions eau-silice, d'autres paramètres ont été ajoutés et prennent en compte les interactions entre les oxygènes O<sub>w</sub> ou hydrogènes H<sub>w</sub> de la molécule d'eau et les oxygènes de la silice. Un autre atome a également été pris en compte : il s'agit de l'hydrogène H dans le cas de la liaison covalente O-H, représentant celle du silanol. Les paramètres qui ont été ajoutés représentent donc les interactions O-O<sub>w</sub>, O-H et O-H<sub>w</sub>, décrits dans la table 2.8 (complément de la table 2.3 BKS). Les interactions H<sub>w</sub>-Si<sub>silice</sub> sont considérés uniquement comme de la répulsion électrostatique. Les charges des hydrogènes correspondent à la molécule d'eau non dissociée, c'est-à-dire sont deux fois moins élevées que celle de l'oxygène à une valeur de +0,6e.

Paire d'atomes	A (eV)	B (Å <sup>-1</sup> )	C <sub>6</sub> (eV.Å <sup>6</sup> )
O-O <sub>w</sub>	6533,490	3,5126	336,7540
O-H	5907,034107	7,9735	0
O-H <sub>w</sub>	70,795	3,2658	0

TABLE 2.8 – Paramètres interactions eau-silice du potentiel développé par Hassanali et collaborateurs [117].

Les paramètres développés par Hassanali et collaborateurs ont été ajustés sur des calculs *ab initio* (MP2) pour des clusters de silice et différentes approches de la molécule d'eau sur la silice. Ces paramètres ont été obtenus pour former des silanols isolés, mais ont également montré leur transférabilité aux silanols géminaux [117].

Pour valider ce potentiel, des molécules d'eau ont été ajoutées sur une surface de silice partiellement hydroxylée. À la fin de la simulation, la densité des silanols a été augmentée par trois (par rapport à la surface initiale). Il a été observé des réactions entre les molécules d'eau et les silanols, mais également avec les atomes de la silice. De plus, les réactions observées sont cohérentes avec les réactions chimiques, ce qui valident les paramètres développés. Mais aucune information sur les énergies mises en jeu lors de ces réactions n'est disponible dans cette étude.

Pour la simulation de la silice partiellement hydratée, nous avons repris un seul paramètre développé par Hassanali : celui de l'interaction O-H (silanol). En effet, nous ne souhaitons pas modéliser une surface de silice dans un bain de molécules d'eau mais simplement quelques silanols. Comme pour la silice déshydroxylée, il est nécessaire de fixer un rayon de coupure pour cette interaction O-H. Nous l'avons déterminé à une valeur de 5,5 Å.

### 2.5.2.2 Stratégie : comment modéliser la surface faiblement hydroxylée ?

D'après le modèle de Zhuravlev, un prétraitement à 700°C de la silice (sous vide) conduit à un site de greffage /nm<sup>2</sup> (silanol isolé). Notre modèle de surface déshydroxylée a une superficie de 9 nm<sup>2</sup> (28,5 Å suivant x et y), et par conséquent neuf sites de greffage sont susceptibles d'être modélisés. Nous souhaitons greffer un seul complexe organométallique sur cette surface, et dans l'idéal au centre de la cellule.

Pour modéliser les silanols en surface, nous avons choisi de scinder une molécule d'eau en un groupement hydroxyle HO<sup>-</sup> et un proton H<sup>+</sup> pour conserver la neutralité de notre système. L'hydroxyle a été initialement placé à proximité d'un silicium d'un anneau de taille 2, site réactif comme nous l'avons présenté. Le proton est proche d'un oxygène sous-valent pour former un second silanol isolé. Cette stratégie est présentée sur la figure 2.23. Dans le but d'obtenir des silanols isolés, les deux ions sont initialement distants d'environ 10 Å (15,08 Å sur la figure 2.23).

Les simulations ont été réalisées sur deux échantillons, avec les potentiels BKS et CHIK. La charge de l'hydrogène pour le potentiel CHIK est de 0,41e pour être en accord avec la charge de l'oxygène (molécule d'eau non dissociée).

## 2.5.3 Les anneaux de taille 2

### 2.5.3.1 Orientation des anneaux de taille 2

**Une réactivité dépendante de l'orientation des anneaux de taille 2** D'après les visualisations de quelques trajectoires, nous avons observé deux réactions possibles dépendantes de l'orientation des anneaux de taille 2. Ces deux réactions sont représentées sur la figure 2.24. Pour des anneaux perpendiculaires à la surface (figure 2.24 gauche), l'approche de l'hydroxyle sur le silicium Si<sub>1</sub> peut engendrer la rupture de la liaison Si<sub>1</sub>-O<sub>2</sub> et former un silanol (Si<sub>1</sub>-OH) et une liaison pendante sur le deuxième silicium de l'anneau Si<sub>2</sub> (Si<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>). Durant la

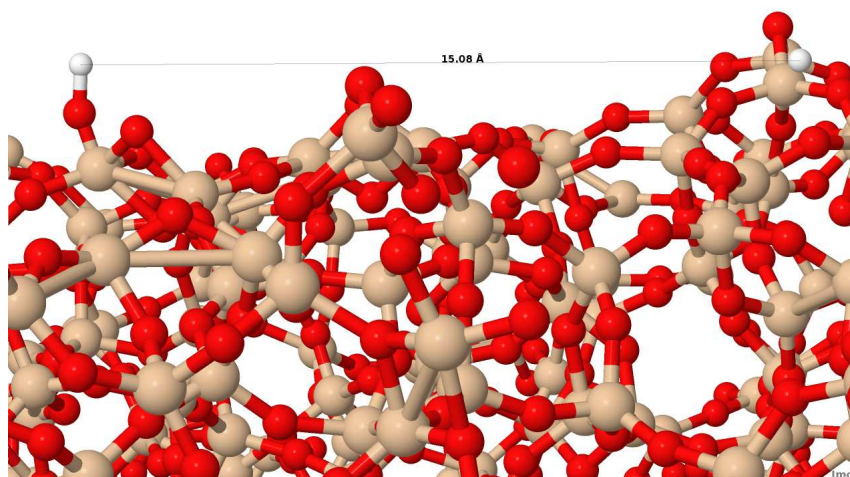


FIGURE 2.23 – Stratégie pour modéliser la silice hydroxylée sur une représentation de la surface de silice.

simulation, l'hydrogène du silanol ( $\text{Si}_1\text{-OH}$ ) ne reste pas coordonné à l'oxygène mais bouge entre les deux oxygènes (O et  $\text{O}_2$ ). Ce mouvement de l'hydrogène est associé à la formation d'une liaison hydrogène  $\text{O-H}\cdots\text{O}_2$ . Cette réactivité des anneaux de taille 2 perpendiculaires à la surface ouvre a priori la possible formation de silanols vicinaux (à condition que l'oxygène  $\text{O}_2$  soit saturé par un hydrogène).

Pour des anneaux parallèles à la surface (figure 2.24 droite), l'hydroxyle proche de  $\text{Si}_1$  peut provoquer la rupture de la liaison  $\text{Si}_1\text{-O}_2$  et former un silanol ( $\text{Si}_1\text{-OH}$ ) et une liaison pendante ( $\text{Si}_2\text{-O}_2$ ), comme précédemment. Le silanol  $\text{Si}_1\text{-OH}$  est perpendiculaire à la surface, au contraire de la liaison pendante, qui, elle, est dans le plan de la surface. Au cours de la simulation, cette liaison pendante peut réagir avec des siliciums voisins pour former un nouvel anneau. Ce mécanisme implique différentes ruptures de liaisons possibles. On peut envisager deux réactions :

- l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) sous-valent peut se lier à un silicium ( $\text{Si}_3$ ) sous-valent ( $z=3$  par exemple) de son voisinage ;
- le silicium ( $\text{Si}_2$ ) peut se lier à un oxygène sous-valent ( $\text{O}_n$ ) de son voisinage, ayant comme conséquence une rupture de liaison  $\text{Si}_2\text{-O}_1$  ou  $\text{Si}_2\text{-O}_3$  et la formation possible d'un nouveau cycle de plus grande taille.

Cette différence de réactivité suivant l'orientation des anneaux de taille 2 est basée uniquement sur nos observations et ne peut être généralisée, car aucune étude ne s'est intéressée à la réactivité de ces anneaux suivant leur orientation. Ferrari et collaborateurs ont calculé l'enthalpie de la réaction d'une molécule d'eau sur un anneau de taille 2 à une valeur de  $-25$  kcal/mol, donc une réaction exothermique favorable [176]. Les anneaux perpendiculaires

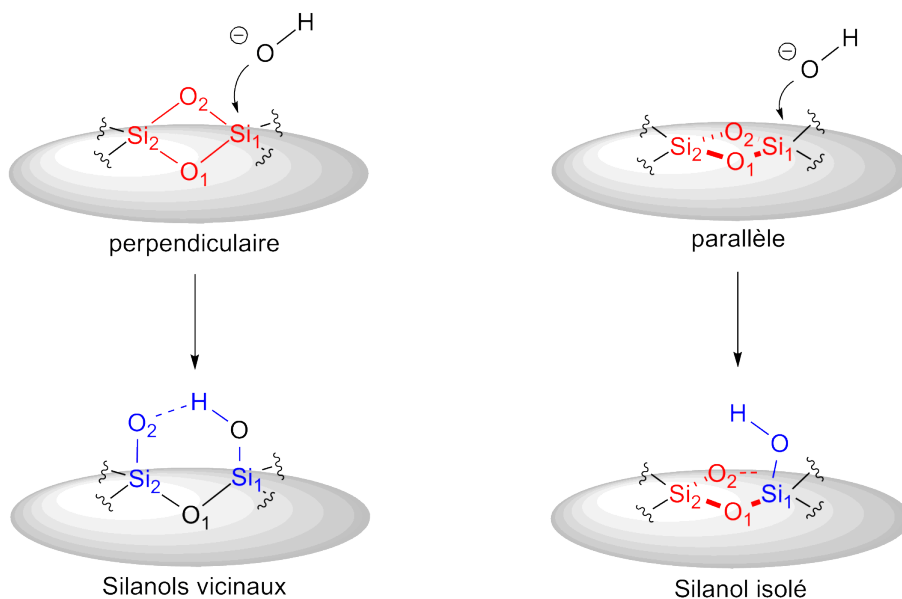


FIGURE 2.24 – Réactivité de l'hydroxyle sur un anneau de taille 2 suivant l'orientation de cet anneau par rapport à la surface.

impliquent la formation de silanols vicinaux, ce que nous ne souhaitons pas pour notre modèle de surface. Les anneaux parallèles, eux, sont des sites favorables pour former des silanols isolés en impliquant une reconstruction de la surface. Il semble alors nécessaire de regarder l'orientation des anneaux de taille 2 sur les surfaces de silice déshydroxylée.

**Orientation des anneaux sur les surfaces de silice déshydroxylée** Pour déterminer l'orientation des anneaux, l'angle  $\theta$  formé entre la droite définie par les deux oxygènes des anneaux de taille 2 et l'axe  $z$  (perpendiculaire au plan de la surface) a été déterminé pour chaque anneau des surfaces de silice déshydroxylée. Un angle  $\theta$  proche de 0 ou 180° signifie que les anneaux sont perpendiculaires à la surface (plus généralement compris entre 0 et 45°). L'angle  $\theta$  proche de 90° signifie que ces cycles contraints sont parallèles à la surface (angle compris entre 45 et 90°). Les distributions des angles  $\theta$  sont représentées sur la figure 2.25 pour le liquide (gauche) et le verre (droite).

**Silice liquide** L'intérieur du film de silice liquide (figure 2.25 (a)) est représenté par une distribution des angles large dans une gamme d'angle  $\theta$  de 30-90°. Cette distribution suggère une inhomogénéité de l'orientation des anneaux confirmant l'état désordonné du liquide. Les anneaux de taille 2 sont plutôt parallèles à la surface quelque soit la température et le potentiel utilisé.

À l'inverse, les anneaux en surface sont plutôt orientés perpendiculairement à la surface, car la distribution des angles est centrée à une valeur de 20° (figure 2.25 (b)). À 3400K, les orientations des anneaux suivent la même tendance quelque soit le potentiel utilisé. Par contre à 2500K, la distribution des angles se distingue entre les potentiels BKS et CHIK. La distri-

bution angulaire obtenue avec le potentiel BKS est plus large, synonyme d'une plus grande hétérogénéité de l'orientation des anneaux, avec une quantité non négligeable d'anneaux parallèles.

**Silice amorphe** Pour la silice amorphe, les distributions à l'intérieur du film n'ont pas la même allure que la silice liquide (figure 2.25 (a)). Elles sont, également, totalement différentes entre les deux températures et les deux potentiels. La distribution obtenue avec le potentiel CHIK est étroite et centrée à  $45^\circ$  (1000K), et suggère que les anneaux de taille 2 sont orientés à  $45^\circ$  par rapport au plan de la surface. La distribution obtenue avec BKS (1000K) est plus large et centrée à  $40^\circ$ , par conséquent les cycles sont plutôt perpendiculaires à la surface. Mais, nous pouvons observer un deuxième pic à  $80^\circ$  synonyme d'anneaux parallèles. À l'inverse, à température ambiante les anneaux sont plutôt parallèles à la surface : les distributions des potentiels BKS et CHIK sont respectivement centrées à  $45^\circ$  et  $60^\circ$ .

En ce qui concerne la surface, les distributions des angles sont centrées à une valeur de  $25^\circ$ , caractéristique d'anneaux de taille 2 perpendiculaires en surface (figure 2.25 (b)). À 1000K, le potentiel BKS présente un pic centré à une valeur de  $20^\circ$ , différent de la distribution obtenue avec CHIK constituée de deux pics centrés à  $10^\circ$  et  $30^\circ$ . Les résultats obtenus pour ces deux potentiels présentent une très faible probabilité de cycles parallèles ( $90^\circ$ ) à la surface au vu d'une probabilité nulle à partir d'un angle de  $60^\circ$ . À 300K, les résultats sont similaires de ceux obtenus pour la température de 1000K : la quantité d'anneaux de taille 2 orientés dans le plan de la surface est faible.

**En surface, l'orientation des anneaux est plutôt perpendiculaire à la surface (angle compris entre  $0-45^\circ$ ). Des anneaux parallèles sont également présents (angle compris entre  $45$  et  $90^\circ$ ) mais en plus faible quantité. Le liquide se distingue du verre par une quantité plus importante d'anneaux de taille 2 orientés dans le plan de la surface.**

Pour modéliser les surfaces partiellement hydratées, nous avons tout de même positionner l'hydroxyle à proximité d'un cycle contraint plutôt parallèle à la surface.

### 2.5.3.2 Environnement des anneaux de taille 2 : analyse de la coordinence des atomes

Les cycles de la surface dits « parallèles » impliquent probablement une reconstruction de la surface lors de la réaction d'une molécule d'eau sur ces anneaux de petite taille, via un enchaînement de rupture de liaisons Si-O et de réarrangement de cycles. D'après les suppositions de mécanisme énoncées précédemment, cette reconstruction est peut-être directement liée à des atomes en sous-coordinence. C'est pourquoi, nous avons analysé la coordinence des atomes dans l'environnement des anneaux de taille 2 des surfaces de silice déshydroxylée.

Cette analyse de coordinence  $\kappa$  nécessite de rechercher tous les anneaux de taille 2 en surface et pour chacun de déterminer la coordinence des atomes, situés à une distance  $r$  du centre



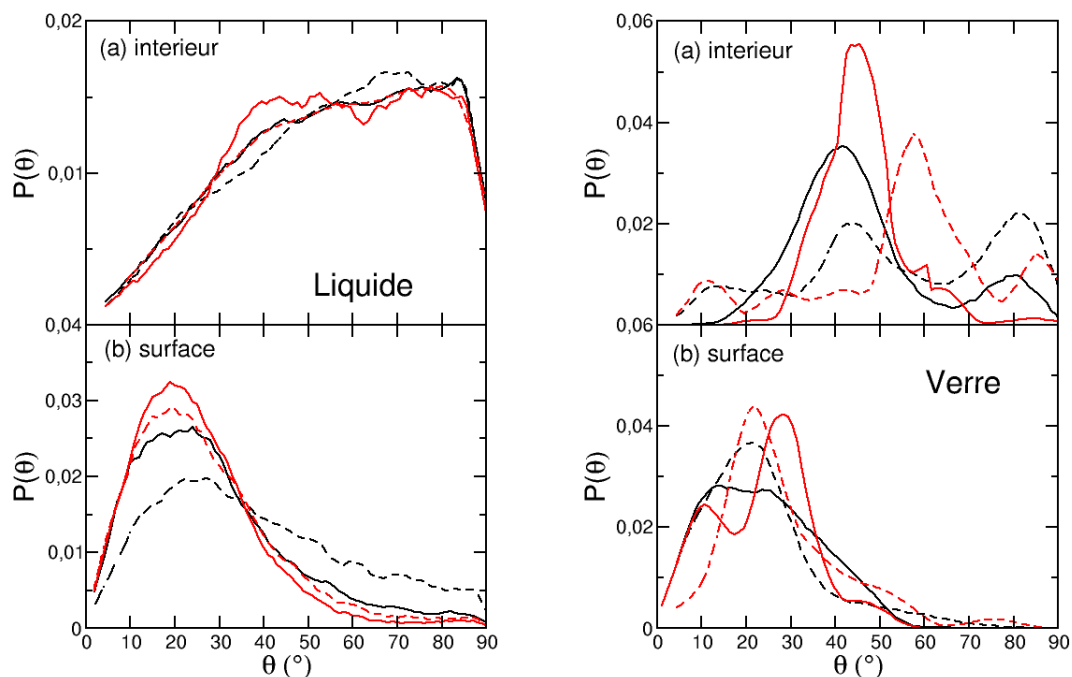


FIGURE 2.25 – Orientation des anneaux pour la silice liquide (gauche, 3400K : ligne continue ; 2500K : ligne pointillée) et la silice vitreuse (droite, 1000K : ligne continue ; 300K : ligne pointillée) avec les potentiels BKS (noir) et CHIK (rouge).

de l'anneau. La probabilité d'obtenir un silicium Si en coordinence  $\kappa$  est alors définie comme le rapport du nombre de Si  $\kappa$  sur le nombre total de Si dans la sphère de distance  $r$ . Les probabilités de ces coordinences  $\kappa$  ont été déterminées pour les surfaces de silice déshydroxylées à l'état liquide ou vitreux avec un rayon de sphère  $r$  de 4, 6 et 8 Å. La densité de ces « défauts » est peu dépendante de  $r$ , nous allons donc présenter uniquement les résultats pour une distance  $r$  de 4 Å.

### Silice liquide

**Au voisinage des anneaux de taille 2** Les atomes de silicium divalent ne sont pas présents au voisinage des anneaux de taille 2. À 3400K, la probabilité des siliciums tétravalents ( $\kappa=4$ ) est de 89,8 et 95,1%, respectivement pour les potentiels CHIK et BKS (table 2.9). Comme il a déjà été remarqué le potentiel CHIK donne plus de défauts, ici principalement des siliciums trivalents (7,1 %) et des siliciums pentavalents (3,1%). À l'opposé, le potentiel BKS semble favoriser les siliciums hyper-valents, c'est-à-dire des siliciums pentavalents (3,7%) et peu de siliciums trivalents (1,2%). Par ailleurs, les oxygènes divalents représentent 91 et 96,5 % de l'ensemble des oxygènes à proximité des cycles de petite taille, respectivement pour CHIK et BKS. Les oxygènes sous-valents (oxygènes pendants) représentent 5,9% des oxygènes environnants l'anneau de taille 2 pour le potentiel CHIK, ce qui n'est pas le cas du potentiel

BKS (1,4%) (table 2.9).

**Comparaison avec la surface totale** Il est intéressant de comparer les coordinences obtenues dans l'environnement des anneaux de taille 2 de celles de la surface totale (table 2.9). Au voisinage des anneaux de taille 2, les siliciums tétravalents ( $\kappa=4$ ) et trivalents ( $\kappa=3$ ) sont plus probables par rapport à la surface totale. De la même manière, la probabilité des siliciums pentavalents avoisine 3,5% dans l'environnement des anneaux de taille 2 (pour les deux potentiels). Au contraire, elle n'est seulement que de 2% sur l'ensemble de la surface. Cette différence est clairement visible à 3400K et signifie que l'environnement des cycles contraints est caractérisé par une plus grande probabilité d'atomes de silicium hyper-valents ( $\kappa=5$ ). La coordination des oxygènes proches des anneaux de taille 2 est équivalente à celle de l'ensemble de la surface. Ces défauts de coordination des atomes sont probablement accentués à cause de la température pour générer la silice liquide, qui induit une agitation thermique et l'accès à un plus grand nombre d'états (atomes en hypervalence ou sous valence).

		BKS		CHIK		BKS		CHIK		
Voisinage anneau 2	Si	3400	2500	3400	2500	O	3400	2500	3400	2500
	$\kappa=3$	1,2	0,4	7,1	1,7	$\kappa=1$	1,4	0,2	5,9	2,0
	$\kappa=4$	95,1	98,1	89,8	97,6	$\kappa=2$	96,5	99	91	96,9
	$\kappa=5$	3,7	1,4	3,1	0,6	$\kappa=3$	2,1	0,8	3,1	1,1
	$\kappa=6$	0,04	0	0,02	0					
Surface	Si					O				
	$\kappa=3$	4,1	1,1	13,5	5,2	$\kappa=1$	3,4	1,4	10,3	4,9
	$\kappa=4$	93,8	98	84,8	94,3	$\kappa=2$	94,8	97,6	87	93,5
	$\kappa=5$	2,1	0,8	1,7	0,6	$\kappa=3$	1,8	0,9	2,8	1,6

TABLE 2.9 – Probabilité (%) de coordination  $\kappa$  des atomes Si et O à proximité des anneaux de taille 2 ( $r = 4 \text{ \AA}$ ) et pour toute la surface à l'état liquide (températures de 2500 et 3400 K).

### Silice vitreuse

**Au voisinage des anneaux de taille 2** Pour la surface de silice amorphe, les probabilités des coordinences ne sont pas dépendantes de la température et du potentiel (table 2.10). Les défauts (hypervalence ou sous valence) au voisinage des sites contraints sont moins probables sur le verre par rapport au liquide. Environ 98% des siliciums et des oxygènes ont un nombre de coordination respectif de 4 et de 2. Le potentiel BKS présente une quantité non négligeable de siliciums hyper-valents ( $\kappa=5$ ) à l'inverse du potentiel CHIK, caractérisé par la présence de siliciums trivalents ( $\kappa=3$ ). En ce qui concerne les oxygènes, les liaisons pendantes ( $\kappa=1$ ) représentent environ 2% des oxygènes de l'environnement des cycles contraints pour les deux potentiels.

**Ces défauts sont-ils distribués au voisinage des anneaux de taille 2 ?** La coordinence des siliciums dans l'environnement des anneaux de taille 2 est similaire à celle de la surface totale, à l'exception du potentiel BKS. En effet, la surface obtenue avec ce potentiel présente un plus grand nombre de siliciums pentavalents ( $\kappa=5$ ) (2,1% à 1000K) au voisinage des petits cycles (table 2.10). Pour CHIK, le voisinage des anneaux comporte moins de liaisons pendantes par rapport à l'ensemble de la surface. Ces oxygènes sous-valents ne sont pas des défauts localisés à proximité des anneaux de taille 2.

	BKS		CHIK		BKS		CHIK			
	Si	1000	300	1000	300	O	1000	300	1000	300
Voisinage anneau 2										
	$\kappa=3$	0,1	0	2	0,9	$\kappa=1$	0,9	1,5	2,5	2,1
	$\kappa=4$	97,8	98,2	97,9	99,1	$\kappa=2$	98,9	98,5	97	97,4
	$\kappa=5$	2,1	1,8	0	0	$\kappa=3$	0,2	0	0,4	0,5
Surface										
	Si					O				
	$\kappa=3$	1,2	1,0	2,9	3,5	$\kappa=1$	2	1,9	5,7	6,4
	$\kappa=4$	98,2	98,5	97	96,5	$\kappa=2$	96,6	96,5	91,7	90,9
	$\kappa=5$	0,6	0,5	0,1	0	$\kappa=3$	1,4	1,6	2,7	2,7

TABLE 2.10 – Probabilité (%) de coordination  $\kappa$  des atomes Si et O à proximité des anneaux de taille 2 et pour toute la surface à l'état vitreux (températures de 300 et 1000 K).

**Conclusion** Au voisinage des anneaux de taille 2, les potentiels BKS et CHIK se distinguent sur la coordinence des siliciums : BKS indique plus de siliciums pentavalents ( $\kappa=5$ ) au contraire de CHIK qui suggère plus de siliciums trivalents ( $\kappa=3$ ). Pour les oxygènes, les deux potentiels montrent clairement la possibilité d'avoir des oxygènes sous-valents ( $\kappa=1$ ), qui sont plus probables avec le potentiel CHIK. Ces défauts ne sont pas distribués localement autour des cycles de petite taille.

Le mécanisme de reconstruction de la surface peut être interprété avec le potentiel CHIK. Suite à la réaction de l'eau sur l'anneau de taille 2, la liaison pendante formée (figure 2.24) peut reformer une liaison avec les siliciums ( $\kappa=3$ ), existants au voisinage du petit cycle pour le potentiel CHIK. Des études complémentaires *ab initio* sont, cependant, nécessaires pour valider et comprendre cette reconstruction de surface.

#### 2.5.4 Distribution des anneaux de la surface suite à son hydratation partielle

La surface déshydroxylée offre des informations sur les orientations des anneaux de taille 2 et les coordinences des atomes au voisinage de ces sites réactifs. Le possible réarrangement de la surface de silice peut être analysé en terme de distribution des cycles et plus particulièrement en comparant la distribution des anneaux avant (surface déshydroxylée) et après l'hydratation partielle. Cette comparaison à la surface du film est présentée sur la figure 2.26, pour le liquide

((a) 2500K) et le verre ((b) 300K).

Les simulations de la silice partiellement hydratée ont été réalisées sur quatre échantillons de la surface déshydroxylée pour chaque température. Le pas de temps de ces simulations est de 1 fs, plus petit que celui utilisée pour les simulations de la silice déshydroxylée.

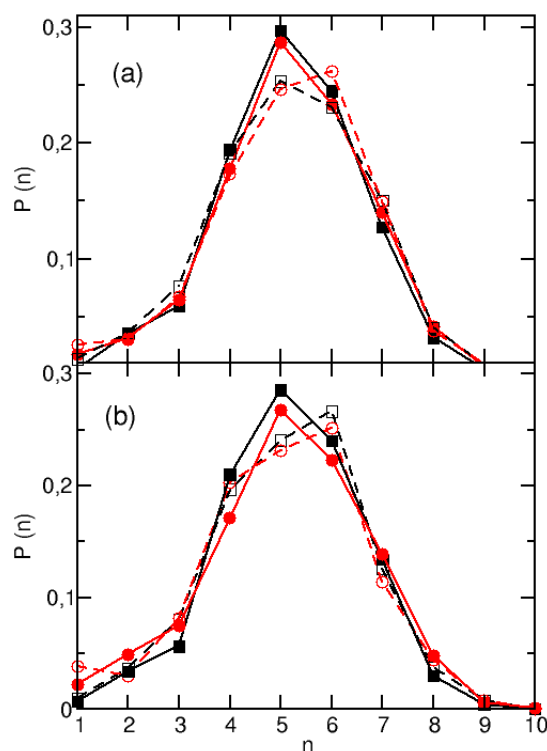


FIGURE 2.26 – Distributions d’anneaux sur la surface de la silice liquide (a) et de la silice amorphe (b) avant et après la réaction d’une molécule d’eau (ligne continue : surface de silice déshydroxylée ; ligne pointillé : suite à l’hydratation partielle ; noir : BKS ; rouge : CHIK).

En ce qui concerne la silice liquide, la distribution d’anneaux de la surface déshydroxylée présente des différences par rapport à la surface partiellement hydratée. Ces différences sont particulièrement visibles pour la quantité des anneaux de taille 5 (figure 2.26 (a)). En effet, la probabilité de ces anneaux a diminué de 5% suite à l’hydratation partielle. La deuxième différence remarquable concerne les anneaux de taille 6 : la probabilité de ces anneaux a augmenté après la réaction pour le potentiel CHIK au contraire du potentiel BKS. La distribution des autres anneaux n’est pas modifiée suite à l’hydratation partielle de la surface déshydroxylée.

En ce qui concerne la silice amorphe, le processus d’hydratation a également des conséquences sur la taille des anneaux de la surface (figure 2.26 (b)). Comme pour la silice liquide, la proportion des anneaux de taille 5 sur la surface a diminué en faveur des anneaux de taille 6 (augmentation ici pour les deux potentiels). On peut également remarquer une différence entre les deux potentiels suite à la réaction d’hydratation : le potentiel CHIK induit une plus

grande proportion d'anneaux de taille 4 à l'inverse du potentiel BKS qui présente une plus grande probabilité d'anneaux de taille 3. Les liaisons pendantes sont également en plus grande quantité suite à la réaction de la molécule d'eau sur la surface déshydroxylée simulée avec le potentiel CHIK.

D'après ces résultats, la réaction d'un hydroxyle sur un anneaux de taille 2 conduit à la diminution du nombre d'anneaux de grande taille ( $n \geq 5$ ) en faveur des anneaux de petite taille ( $n < 5$ ). Ces comportements suggèrent une reconstruction de la surface de silice, qui a pour conséquence directe un plus grand nombre de cycles de petite taille ( $n < 5$ ).

## 2.6 Conclusion générale

Cette étude de la silice a été réalisée aux moyens de simulations de dynamique moléculaire classique. À l'issue de ces simulations, nous avons obtenu une représentation statistique de la surface de silice amorphe satisfaisante d'après les diverses analyses structurales et dynamiques réalisées. L'étude comparative de ces propriétés de surface a été réalisée à l'aide de deux potentiels et a permis de valider un nouveau champ de force, CHIK, pour représenter la surface de silice. Les surfaces de silice déshydroxylées « théoriques » présentent des défauts spécifiques : des cycles de petite taille et des liaisons pendantes.

Les anneaux de taille 2 ont été choisis comme des sites privilégiés de la réaction avec la molécule d'eau et leur orientation semble suggérer une réactivité différente. Les anneaux « parallèles » sont des sites favorables à la création de silanols isolés, nécessaires pour représenter la surface de silice utilisée expérimentalement. Nous avons pris l'un de ces anneaux pour construire des surfaces de silice partiellement hydratées, composées de deux silanols isolés séparés par une distance de 10 Å. La densité des anneaux de taille 2 et des liaisons pendantes de la surface simulée par le potentiel CHIK est plus importante que celle obtenue par le potentiel BKS. Le potentiel CHIK nous offre donc la possibilité d'obtenir une surface hydroxylée proche du modèle de Zhuravlev, avec un site de greffage par  $\text{nm}^2$ . Les défauts (atomes sous-valents ou hyper-valents) au voisinage de ces anneaux ont également été analysés et semblent suggérer une reconstruction de surface favorable pour le potentiel CHIK, due à la présence de siliciums trivalents, lors du processus d'hydratation.

La dynamique classique est une méthode performante, car les simulations peuvent être réalisées pour un grand nombre d'atomes, condition nécessaire pour représenter le désordre de la silice amorphe, en un temps limité par rapport à des méthodes *ab initio* (CPMD, ...). Néanmoins, cette étude de la silice nécessitera certainement d'être complétée par des simulations *ab initio*. Plus particulièrement, le mécanisme de reconstruction lors de l'adsorption d'une molécule d'eau sur un anneau de taille 2 doit-être approfondi.

Les défauts présents sur la surface silice, notamment les petits cycles, peuvent favoriser des interactions non covalentes avec le complexe organométallique, puisque ce sont des sites de forte densité. Sur cette hypothèse, ces interactions faibles peuvent avoir des conséquences sur la dynamique des systèmes et diminuer la mobilité de certains complexes. La surface de silice

représentée sur la figure 2.27 est le modèle utilisé, dans la suite, sur lequel a été greffé les différents complexes alkydènes de cette étude. Le prochain chapitre a, entre autres, pour objectif de présenter les méthodes hybrides QM/MM, utiles pour modéliser ces complexes alkydènes supportés sur ce film de silice de grande taille.

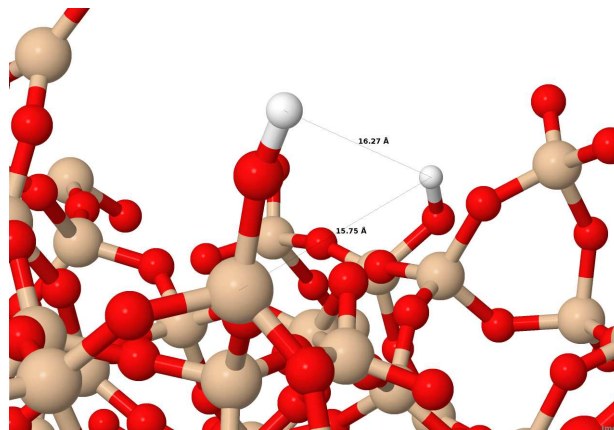


FIGURE 2.27 – Une représentation de la structure finale de la silice hydroxylée, dont l'hydrogène du silanol au centre de la cellule est remplacé par le complexe organométallique.



## Chapitre 3

# Modélisation des complexes supportés : méthodes hybrides (QM/MM)

*Le but de ce chapitre est de représenter le complexe greffé sur un modèle de surface par une méthode hybride QM/MM. Les paramètres du champ de force et la méthode employée QM/MM seront validés sur l'ensemble des complexes de notre étude en comparant leurs structures aux travaux précédents et données expérimentales.*

### 3.1 État des lieux : de l'expérience vers la représentation des catalyseurs hétérogènes

#### 3.1.1 Détermination par l'expérience du mécanisme de greffage

D'un point de vue expérimental, la réaction de greffage est une immersion de la silice déshydroxylée dans une solution contenant le précurseur moléculaire  $[M(\equiv ER)(=CHtBu)(CH_2tBu)_2]$  (chapitre 1 section 2). Les caractérisations (IR, RMN, EXAFS, calculs DFT) déterminent une espèce mono siloxy bien définie, ayant des propriétés similaires au précurseur moléculaire. Durant le processus de greffage, une liaison M-O se forme (sur le site de greffage : silanol isolé) et par conséquent entraîne la rupture d'une liaison M-CH<sub>2</sub>. Trois mécanismes du greffage ont été envisagés en utilisant une silice deutérée ( $\equiv SiOD$ ) [177, 36] (figure 3.1) :

- en une étape : via une rupture électrophile de la liaison M-CH<sub>2</sub> conduisant à la formation de 100% de 2,2-diméthylpropane mono deutéré (mécanisme 1 figure 3.1) ;
- en deux étapes : via une réaction du deutérium sur la liaison M=CH qui forme un intermédiaire, suivi de sa décomposition par une  $\alpha$ -élimination formant un mélange de 2,2-



- diméthylpropane mono deutéré et non deutéré (mécanisme 2 figure 3.1) ;
- en deux étapes : via une réaction du deutérium sur la liaison  $M\equiv E$  qui forme un intermédiaire, suivi de sa décomposition par une  $\alpha$ -élimination formant 100% de 2,2-diméthylpropane mono deutéré (mécanisme 3 figure 3.1).

Les mécanismes 1 et 3 conduisent à la formation de 100% de 2,2-diméthylpropane mono deutéré en accord avec les résultats expérimentaux. Les analyses en RMN  $^{13}C$  et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) au cours de la réaction de greffage ont permis de valider le premier mécanisme, soit une rupture électrophile de la liaison  $M-CH_2$  [36, 177].

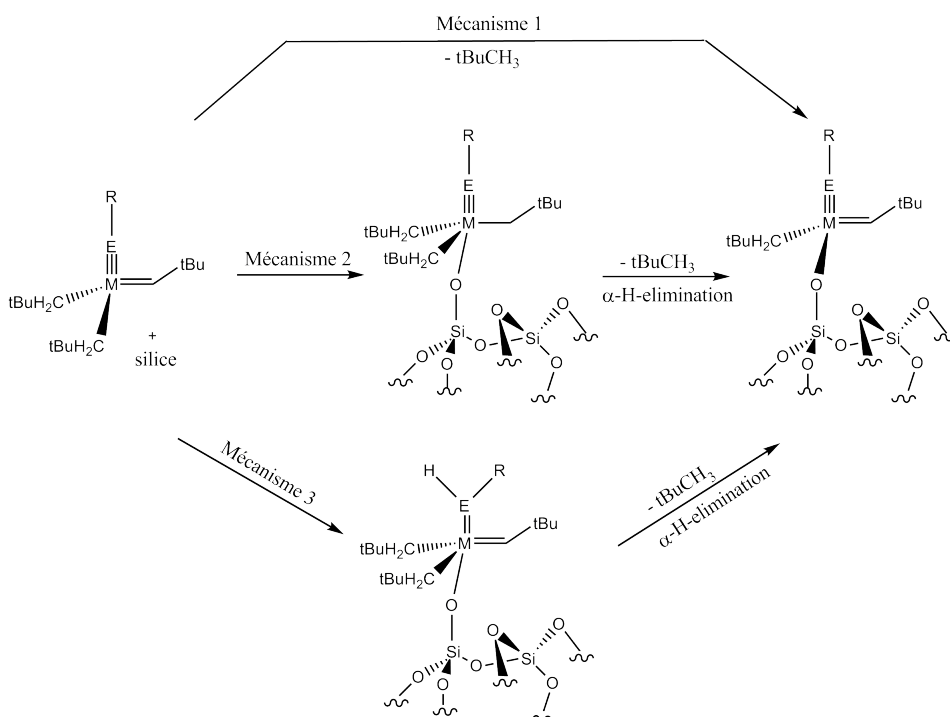


FIGURE 3.1 – Trois mécanismes envisagés pour le greffage du précurseur moléculaire sur la silice déshydroxylée [177, 36].

Le mécanisme de greffage ne sera pas étudié au cours de ce chapitre. Par contre, nous allons nous intéresser à la modélisation du complexe supporté sur un de nos modèles de silice. Par conséquent, il semble intéressant de faire un état des lieux des méthodes théoriques actuelles pour représenter l'adsorption de molécules sur une surface de silice ou pour modéliser des catalyseurs hétérogènes.

### 3.1.2 État actuel des méthodes pour représenter une espèce en surface

#### 3.1.2.1 Étude de l'adsorption d'espèces sur silice

Dans la littérature, il existe diverses études théoriques de l'adsorption de molécules organiques, inorganiques, biologiques (protéines, peptides, ...), métaux sur la silice [143, 178, 179, 109, 147,

180, 181, 182].

**Modélisation par des méthodes classiques** Par exemple, l'adsorption d'atomes de Platine (Pt) sur une surface de silice amorphe a été modélisée à l'aide de la dynamique moléculaire classique par le groupe de Garofalini [109]. L'adsorption de Pt modifie la topologie de la surface et plus particulièrement les distributions des angles Si-O-Si et des anneaux. Les angles Si-O-Si sont plus petits après adsorption, associés à une distorsion des angles des anneaux de grande taille (5 et 6).

Berne et collaborateurs ont modélisé par DM classique le comportement de l'acétonitrile  $\text{CH}_3\text{CN}$  dans une nanopore de silice représentée par le potentiel CHIK [147]. À proximité de la surface, l'acétonitrile se positionne de telle sorte que l'azote soit dirigé vers la silice. À l'inverse, en s'éloignant de la surface ce sont les hydrogènes qui se dirigent vers la surface. Cette structuration particulière a été obtenue sur un ensemble d'échantillons.

Par ailleurs, la dynamique classique permet également de modéliser des systèmes biologiques et plus particulièrement des peptides sur une nanoparticule de silice [180]. L'adsorption de peptides en surface reflète des interactions faibles entre les groupements polaires du peptide et les silanols ou ponts siloxanes de la surface. Cette étude complexe, due aux diverses conformations du peptide, montre qu'il est possible de contrôler les matériaux auto-assemblés en surface suivant l'enchaînement des acides aminés du peptide.

**Modélisation par des méthodes quantiques** D'autres groupes ont étudié la physisorption de cycles aromatiques (benzène ou pyrocatechol) sur une surface de silice [181, 182]. Les calculs périodiques *ab initio* révèlent que la physisorption est gouvernée par des liaisons hydrogène sur une surface hydrophile, en présence de silanols [181]. Dans le cas d'une surface hydrophobe (équivalent de déshydroxylée), l'adsorption du benzène et du pyrocatechol est gouvernée par les forces de dispersion [182]. L'inclusion de la dispersion (DFT-D2) change dramatiquement les propriétés structurales (groupements aromatiques plus proches de la surface) et énergétiques (stabilisantes) comparées aux calculs DFT [182].

### 3.1.2.2 Étude de catalyseurs hétérogènes

**Les premières études théoriques de catalyseurs supportés : méthodes de chimie quantique** L'une des premières études de réactivité prenant en compte explicitement une surface ( $\text{MgCl}_2$ ) a été réalisée par le groupe de Parrinello sur un catalyseur de Ziegler-Natta de Titane ( $\text{TiCl}_4$ ). Le mécanisme de polymérisation de l'éthylène avec ce catalyseur hétérogène a été étudié à l'aide de la dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD) [183]. Par la suite, Mortensen et collaborateurs ont étudié un catalyseur de zirconium supporté sur cristobalite par des calculs périodiques DFT [184]. Le profil réactionnel de dépolymérisation du polyéthylène se distingue suivant les deux types de surface (cristobalite (100) et (111)). Les auteurs expliquent cette différence par l'environnement différent du zirconium, synonyme d'un effet du support sur ce mécanisme [184].

**Méthodes couplant chimie quantique et potentiel de paire** Sauer et collaborateurs proposent l'utilisation de méthode hybride, QM/MM, couplant une partie quantique QM et un potentiel de paires (MM) [185]. L'isomérisation d'alcènes sur une zéolithe a notamment été étudiée par cette méthode hybride, qui fournit une meilleure description des interactions de van der Waals molécule-support par rapport à des calculs DFT [186].

**Et la série de complexes alkylidènes ?** En ce qui concerne les complexes alkylidènes, la surface de silice a été modélisée par un cluster dans une grande majorité des études de Solans-Monfort et collaborateurs [1, 4, 2]. Cependant, deux modèles de silice plus élaborés ont également été étudiés : edingtonite et cristobalite [6]. Cette étude a été réalisée pour des complexes du rhénium greffés sur ces modèles par des calculs périodiques DFT. Les modèles de silice ne changent pas les propriétés électroniques et structurales du complexe greffé, à l'exception de l'angle Re-O-Si. En effet, cet angle diffère suivant le modèle de silice puisqu'en présence de l'edingtonite l'angle Re-O-Si est de  $157^\circ$  comparé à  $170^\circ$  avec le modèle de cristobalite. Ces deux silices se distinguent uniquement par leur porosité (l'edingtonite est plus poreuse) et la taille des cycles Si-O. Par ailleurs, la distance Re-O expérimentale EXAFS n'a pas été reproduite par cette étude [6].

### 3.1.3 Déroulement de ce chapitre

D'après ces études, des modèles de support différents semblent avoir des conséquences sur la structure des complexes [6], sa réactivité [184] ou les propriétés spectroscopiques du support [170]. Dans l'hypothèse où l'environnement du support aurait des conséquences concernant la structure des complexes, leur comportement dynamique en serait affecté. L'étude de Solans-Monfort et collaborateurs sur deux polymorphes de la silice (cristobalite et edingtonite) a été réalisée en DFT sans inclure les effets de dispersion [6]. Dans ce chapitre, nous nous sommes donc attachés à employer une méthode qui inclut ces effets de dispersion, pour représenter les complexes alkylidènes greffés sur l'un de nos modèles de silice (figure 2.27).

Ce chapitre a pour premier objectif de présenter ces méthodes mixtes QM/MM, et notamment comment le couplage entre une partie du système décrit par la mécanique quantique et une autre partie du système décrit par un champ de force peut être réalisé. Les divers champs de force usuels en chimie, différents des potentiels de paires présentés pour la silice, sont également exposés. Par ailleurs, l'utilisation des méthodes hybrides en chimie inorganique et leurs limitations sont brièvement discutées. Dans un second temps, les propriétés structurales et énergétiques sont examinées pour la série de complexes alkylidènes de cette étude. Elles sont comparées aux résultats précédents et aux données expérimentales afin de valider le choix de représenter ces systèmes par des approches mixtes QM/MM et le champ de force utilisé.

## 3.2 Les méthodes hybrides QM/MM

Les méthodes hybrides couplent des méthodes quantiques QM, brièvement présentées au premier chapitre, et des méthodes de mécanique moléculaire MM, qui vont être détaillées par la suite. Nous allons également aborder le traitement de l'interface entre les sous parties traitées en QM et MM, plus particulièrement si la frontière se situe au niveau d'une liaison covalente. La première utilisation d'une méthode hybride couplant la mécanique quantique et classique a été réalisée par Levitt en 1976 pour l'étude de réactions enzymatiques [187].

### 3.2.1 Les champs de force : partie MM

La dynamique moléculaire classique ou encore les méthodes hybrides sont basées sur l'utilisation d'un champ de force qui permet de calculer l'énergie potentielle du système. Les paramètres des champs de force sont obtenus soit par des calculs de chimie quantique ou ajustés sur des données expérimentales. Ils sont donc empiriques et peuvent poser des problèmes de transférabilité. Généralement ces paramètres concernent des groupements chimiques (organiques) ou biologiques (acides aminés). De plus, les premiers champs de force développés ne prennent pas en compte les phénomènes de polarisation de l'environnement du système (solvant, ...). Actuellement, de nouveaux champs de force polarisables sont en développement pour remédier à ce problème.

#### 3.2.1.1 Description d'un champ de force

Pour décrire un ensemble de  $N$  atomes, l'énergie potentielle en mécanique moléculaire se décompose comme une somme de termes liés ( $E_{\text{liés}}^{\text{MM}}$ ), c'est-à-dire décrivant les interactions des atomes connectés par des liaisons covalentes, et de termes non liés ( $E_{\text{non-liés}}^{\text{MM}}$ ), décrivant les interactions à longue portée. La forme générale de cette énergie potentielle peut donc se décrire comme :

$$E^{\text{MM}}(r_1, r_2, \dots, r_N) = E_{\text{liés}}^{\text{MM}} + E_{\text{non-liés}}^{\text{MM}} \quad (3.1)$$

Ces différentes contributions covalentes  $E_{\text{liés}}^{\text{MM}}$  ou non-covalentes  $E_{\text{non-liés}}^{\text{MM}}$  sont également définies comme une somme de différents termes :

$$E_{\text{liés}}^{\text{MM}}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{\text{liaisons}} V_{\text{liaison}} + \sum_{\text{angles}} V_{\text{angle}} + \sum_{\text{dièdres}} V_{\text{dièdre}} \quad (3.2)$$

$$E_{\text{non-liés}}^{\text{MM}}(r_1, r_2, \dots, r_N) = V_{\text{coul}} + V_{\text{vdW}} \quad (3.3)$$

où  $V_{\text{liaison}}$ ,  $V_{\text{angle}}$  et  $V_{\text{dièdre}}$  sont respectivement les énergies potentielles de liaison, d'angle et d'angles dièdre (ou de torsion), qui décrivent les interactions des atomes connectés par des liaisons covalentes;  $V_{\text{vdW}}$  et  $V_{\text{coul}}$  sont les potentiels de van der Waals et coulombien pour

décrire les interactions à longue portée. La forme de chaque terme de ce potentiel (equation (3.1)) varie suivant le champ de force. Nous allons détailler uniquement les interactions entre atomes liés dans l'approximation de l'oscillateur harmonique et les termes non liés classiquement utilisés.

### 3.2.1.2 Description des termes liés et non-liés

La liaison covalente est décrite comme un oscillateur harmonique, c'est-à-dire un ressort, auquel sont associées une constante de raideur  $k_r$  et une distance d'équilibre  $r_{eq}$ . Le potentiel de liaison est généralement un potentiel harmonique, qui ne décrit pas la rupture de la liaison, contrairement au potentiel de Morse (equation (2.9)) :

$$V_{\text{liaison}} = \frac{1}{2}k_r(r - r_{eq})^2 \quad (3.4)$$

De même, le potentiel décrivant le fléchissement des angles peut être décrit par un potentiel harmonique avec une constante de force  $k_\theta$  et un angle d'équilibre  $\theta_{eq}$  :

$$V_{\text{angle}} = \frac{1}{2}k_\theta(\theta - \theta_{eq})^2 \quad (3.5)$$

L'angle dièdre correspond à l'angle formé par deux plans, et met en jeu quatre atomes connectés. Le potentiel d'angle de torsion est une série de Fourier souvent limitée à l'ordre 3 qui permet de reproduire la périodicité du potentiel :

$$V_{\text{dièdre}} = \sum_n \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] \quad (3.6)$$

Le terme  $V_n$  est la valeur de la barrière de rotation d'ordre  $n$ ,  $\phi$  est la valeur de l'angle dièdre et  $\gamma$  le déphasage à l'origine. Cette périodicité permet de décrire les différentes conformations d'une molécule, comme dans le cas de l'éthane (conformations décalées et éclipsées).

En ce qui concerne les termes pour décrire les interactions à longue portée, le potentiel de van der Waals est généralement décrit par un potentiel de Lennard-Jones, précédemment détaillé (equation (2.8)). Le potentiel électrostatique (de Coulomb) a également été décrit précédemment (equation (2.12)).

### 3.2.1.3 Quelques champs de force

AMBER (*Assisted Model Building with Energy Refinement*) développé par le groupe de Kollman permet de traiter les systèmes biologiques, tels que les protéines et les acides nucléiques (ADN, ARN) [188]. Plusieurs versions de ce champ de force existent et il a été paramétré sur des données expérimentales (termes liés) et sur des calculs *ab initio* (termes non liés).

CHARMM (*Chemistry at HARvard using Molecular Mechanics*) développé par le groupe de Karplus permet également de traiter des macromolécules à partir de modèles paramétrés sur des calculs *ab initio* [189].

MMn développé par le groupe d'Allinger à d'abord été développé pour les hydrocarbures puis s'est étendu sur un grand nombre de molécules organiques [190, 191, 192, 193]. Les paramètres ont été ajustés sur des données expérimentales (données thermodynamiques, diffraction par rayons-X, ...).

OPLS (*Optimized Potential for Liquid Simulation*), développé par le groupe de Jorgensen [194, 195, 196], a adopté certains paramètres de distances, angles et torsions du champ de force AMBER. Le potentiel est similaire à celui d'AMBER à l'exception du potentiel de torsion et des paramètres de van der Waals. Il permet de décrire des molécules organiques, des peptides et leur environnement liquide.

UFF (*Universal Force Field*) développé par le groupe de Goddard est un champ de force dit universel car les paramètres sont définis pour tous les éléments du tableau périodique [197]. Ces paramètres ont été obtenus à partir des rayons atomiques, de la polarisabilité, des électronégativités, ... des atomes.

AMOEBA (*Atomic Multipole Optimized Energetics for Biomolecular Applications*) développé par Ponder et Ren permet de traiter des biomolécules et inclut un terme de polarisation (interactions entre dipôles induits) dans le potentiel [198, 199]. Contrairement aux autres champs de force qui impliquent un potentiel électrostatique par le biais de charges ponctuelles fixes, AMOEBA prend en compte des multipôles d'ordre plus élevés.

### 3.2.2 Les méthodes hybrides QM/MM

Dans les méthodes QM/MM, l'énergie totale d'un système « réel »  $E_{\text{total}}$  (figure 3.2) s'écrit de manière générale comme la somme de l'énergie de la partie traitée en mécanique quantique  $E_{\text{QM}}$  (système primaire PS sur la figure 3.2), celle la partie traitée en mécanique moléculaire  $E_{\text{MM}}$  (système secondaire SS sur la figure 3.2) et l'énergie d'interaction  $E_{\text{QM/MM}}$  entre les parties QM et MM.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{QM}} + E_{\text{QM/MM}} + E_{\text{MM}} \quad (3.7)$$

L'énergie de la partie QM,  $E_{\text{QM}}$ , se décompose en une partie électronique et une partie nucléaire, définies dans le chapitre 1 (equation (1.6)). L'énergie de la partie MM,  $E_{\text{MM}}$ , correspond à la somme des potentiels des termes liés et non liés présentés précédemment (equation (3.1)). L'énergie d'interaction entre les parties QM et MM,  $E_{\text{QM/MM}}$ , se décompose comme une somme décrite par :

$$E_{\text{QM/MM}} = V_{\text{elec}} + V_{\text{nuc}} + V_{\text{vdW}} \quad (3.8)$$

où le potentiel d'interaction noté  $V_{\text{elec}}$  est associé à l'interaction entre les électrons (du système primaire) et les charges ponctuelles (du système secondaire) ; le potentiel d'interaction  $V_{\text{nuc}}$  est l'interaction entre les noyaux (du système primaire) et ces mêmes charges ponctuelles (du

système secondaire);  $V_{\text{vdW}}$  est le potentiel de van der Waals (equation (2.8)). Les paramètres de van der Waals des atomes de la partie QM, doivent donc être définis dans le champ de force pour traiter ces interactions faibles entre les parties QM et MM.

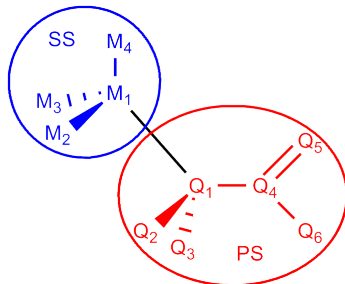


FIGURE 3.2 – Système « réel » (ES) traité avec une méthode hybride QM/MM : le système primaire (PS) est traité en QM et le système secondaire (SS) en MM (ES = PS + SS).

### 3.2.2.1 Le traitement des interactions entre les systèmes primaire (PS) et secondaire (SS)

Le traitement des interactions entre la partie QM et MM se divise en deux groupes principaux : le couplage électrostatique (*Electrostatic Embedding* EE) et le couplage mécanique (*Mechanical embedding* ME) [200].

**Couplage électrostatique (EE)** Le couplage électrostatique (EE) traite l'interaction entre les systèmes primaire et secondaire PS/SS à un niveau de chimie quantique (QM). L'hamiltonien d'interaction QM/MM (equation (3.8)) pour ce couplage se décrit par l'équation suivante :

$$\hat{H}_{\text{QM/MM}}^{\text{EE}} = - \sum_{i \in \text{QM}} \sum_{\alpha \in \text{MM}} \frac{q_{\alpha} |q_i|}{|R_{\alpha} - r_i|} + \sum_{A \in \text{QM}} \sum_{\alpha \in \text{MM}} \frac{Z_A q_{\alpha}}{|R_{\alpha} - R_A|} + 4\varepsilon_{A\alpha} \left[ \left( \frac{\sigma_{A\alpha}}{|R_{\alpha} - R_A|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{A\alpha}}{|R_{\alpha} - R_A|} \right)^6 \right] \quad (3.9)$$

Le premier terme de l'équation (3.9) correspond à l'interaction entre les électrons  $i$  du système primaire (PS) et les particules  $\alpha$  du système secondaire (SS); le deuxième terme est l'interaction entre les noyaux  $A$  de PS et les particules  $\alpha$  de SS; le dernier terme est le potentiel de Lennard-Jones décrivant l'interaction entre les deux systèmes. D'après l'équation (3.9), les termes d'interaction des électrons du système primaire avec les particules classiques (système secondaire) sont donc inclus. La fonction d'onde est donc polarisée par les charges du système traité en mécanique moléculaire.

Les charges définies dans le champ de force sont donc cruciales pour « polariser » le système primaire (PS) [201].

**Couplage mécanique (ME)** Le couplage mécanique traite l'interaction électrostatique PS/SS à un de niveau mécanique moléculaire (MM). Les atomes du système primaire sont considérés comme des particules classiques, au même titre que les atomes de la partie secondaire. L'énergie d'interaction QM/MM adopte une expression simplifiée par rapport au couplage électrostatique car elle est composée d'un terme électrostatique  $V_{coul}$  et d'un terme de van der Waals  $V_{vdw}$  entre les particules  $A$  du système primaire et  $\alpha$  du système secondaire :

$$E_{QM/MM}^{ME} = \sum_{A \in QM} \sum_{\alpha \in MM} \frac{q_A q_\alpha}{|R_\alpha - R_A|} + 4\epsilon_{A\alpha} \left[ \left( \frac{\sigma_{A\alpha}}{|R_\alpha - R_A|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{A\alpha}}{|R_\alpha - R_A|} \right)^6 \right] \quad (3.10)$$

Ce couplage mécanique demande que les paramètres du champ de force (valeurs de charges, paramètres de van der Waals) pour les atomes de la partie PS soient définis. Malgré son apparente simplicité, le couplage mécanique (ME) pose certaines limitations, notamment dans le traitement de la réactivité chimique. Cette méthode « mécanique » ne traite pas la polarisation explicite du système secondaire sur le système primaire. En d'autres termes, la structure électronique n'est pas perturbée par la présence du système secondaire autrement que par la géométrie imposée. Pour cette raison, nous avons préféré traiter l'interface PS/SS par le couplage électrostatique (EE).

Maintenant, nous allons aborder les techniques pour traiter la frontière PS/SS lorsque que les deux parties sont liées par une liaison covalente.

### 3.2.2.2 Le traitement de la frontière PS/SS

Lorsque les systèmes primaire et secondaire sont liés par une liaison covalente comme sur la figure 3.2, l'énergie d'interaction QM/MM diffère de l'équation (3.8). En effet, cette expression fait intervenir uniquement les interactions à longue portée (électrostatique et van der Waals) sans prendre en compte la frontière : la liaison covalente. Par conséquent, un potentiel de termes liés est ajouté à l'énergie d'interaction pour refléter cette connexion :

$$E_{QM/MM} = V_{elec} + V_{nuc} + V_{vdw} + V_{liés}^{PS/SS} \quad (3.11)$$

Ce potentiel de termes liés  $V_{liés}^{PS/SS}$  prend en compte les termes de liaison ( $M_1-Q_1$ ), d'angle ( $M_1-Q_1-Q_2$  par exemple) et de torsion ( $M_1-Q_1-Q_4-Q_6$ ) (figure 3.2).

Différentes approches existent pour traiter cette frontière PS/SS : l'utilisation d'un « *Link Atom* » (LA) ou encore la définition d'orbitales gelées à la frontière [202].

***Link Atom* (LA)** La méthode dite du *Link Atom* est l'une des plus utilisées pour traiter la frontière au vu de sa simplicité [203, 204]. Ce *Link Atom*, également appelé atome de saturation, est ajouté au système primaire (PS) pour saturer la liaison de la connexion entre PS et SS (figure 3.3). Cet atome de saturation de la liaison est généralement un hydrogène (HL *Hydrogen Link*). Cette méthode est réaliste si le *Link Atom* est suffisamment éloigné de la partie réactive, mais pose différentes questions :



- le positionnement du *Link Atom* (LA) sur la liaison frontière ;
- le traitement des charges du système secondaire (SS) proches de ce *Link Atom* (LA).

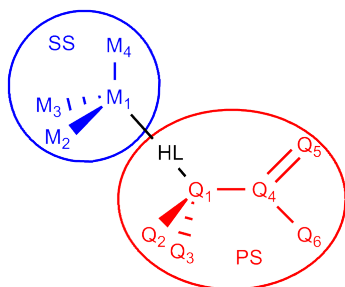


FIGURE 3.3 – Schéma représentant le positionnement du *Link Atom*, ici un atome d'hydrogène (HL), le long de la liaison frontière.

**Position du LA** L'atome de saturation est positionné le long de la liaison frontière pour saturer le système primaire et n'appartient pas, initialement, aux systèmes primaire et secondaire. Pour positionner l'hydrogène (HL), le groupe de Morokuma a proposé une relation qui lie les coordonnées du HL aux coordonnées des atomes frontières du système primaire  $Q_1$  et du système secondaire  $M_1$  (figure 3.3) [205] :

$$R(Q_1 - HL) = C_{HL}R(Q_1 - M_1) \quad (3.12)$$

La position de HL, par rapport à l'atome  $Q_1$  ( $R(Q_1 - HL)$ ) est donc définie par rapport à la distance entre les atomes  $Q_1$  et  $M_1$  ( $R(Q_1 - M_1)$ ) et d'un facteur d'échelle  $C_{HL}$ . La position fixe de ce *Link Atom* par rapport aux atomes  $Q_1$  et  $M_1$  permet de s'affranchir des degrés de liberté supplémentaires associés à cet atome ajouté.

**Polarisation du *Link Atom* par le système secondaire** La proximité du *Link Atom* de l'atome frontière  $M_1$  (figure 3.3), et par conséquent des charges du système secondaire, peut induire une polarisation excessive, non physique, de la frontière. Pour traiter cette frontière polarisée (HL- $M_1$ ), il est possible d'annuler ou de redistribuer les charges [200]. Dans cette optique, deux méthodes de redistribution des charges ont été développées par le groupe de Truhlar : RC (*Redistributed-Charge*) et RCD (*Redistributed-Charge-and-Dipole*) [206].

Dans la méthode RC, la charge de l'atome frontière  $M_1$  est redistribuée uniformément sur les liaisons  $M_1-M_n$ , où  $M_n$  correspond au premier voisin de  $M_1$  ( $M_1-M_2$ ,  $M_1-M_3$  et  $M_1-M_4$  sur la figure 3.3). La charge redistribuée est donc éloignée du *Link Atom* mais se rapproche de  $M_n$  ce qui modifie la polarisation de la liaison  $M_1-M_n$ . C'est pourquoi, la méthode RCD redistribue également la charge  $M_n$  pour restaurer le dipôle initial de la liaison  $M_1-M_n$ .

Le *Link Atom* est un atome artificiel du système « réel » qui pose des questions sur sa position et le traitement de la polarisation de la frontière par le système secondaire. Le traitement de la frontière PS/SS ne semble donc pas tout à fait rigoureux.

**Orbitales gelées** La méthode des orbitales gelées consiste à saturer la valence du système primaire (PS) en plaçant des orbitales localisées soit sur l'atome  $Q_1$  ou  $M_1$  et en gardant ces orbitales gelées au cours de la procédure itérative autocohérente (SCF). Lorsque ces orbitales gelées sont localisées entre l'atome  $Q_1$  et  $M_1$ , il s'agit de la méthode LSCF (*Local Self-Consistent Field*) [207, 208, 209, 210] et lorsqu'elles sont localisées entre l'atome  $M_1$  et les atomes  $M_2, M_3, \dots$  il s'agit de la méthode GHO (*Generalized Hybrid Orbital*) [203].

Dans l'approche LSCF, l'orbitale gelée est orientée le long de la liaison  $Q_1$ - $M_1$ , comme une paire libre gelée traitée au niveau QM (figure 3.4). L'approche GHO relève plus d'une méthode semi-empirique, qui combine l'approche de l'orbitale gelée et l'atome de saturation [203]. Les orbitales sont localisées sur  $M_1$  : l'orbitale pointant vers PS est l'orbitale active et les autres sont auxiliaires.

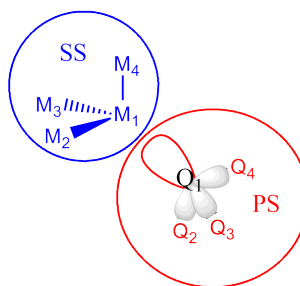


FIGURE 3.4 – Schéma des orbitales gelées suivant les approches LSCF et GHO.

### 3.2.3 Un cas particulier des méthodes QM/MM : ONIOM

Les méthodes de type ONIOM (*Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanism*) ont été développées par le groupe de Morokuma [211, 212, 213]. Le système « réel » est découpé en différentes « couches » traitées à différents niveaux de théorie : *ab initio*, semi-empirique ou mécanique moléculaire. La « couche » correspondante au système primaire (PS) est traitée avec un haut niveau de théorie et est incluse dans le système réel (ES) traité à un bas niveau de théorie. Dans le cas d'un système segmenté en deux couches (figure 3.5 gauche), l'énergie du système total se définit par l'équation suivante :

$$E_{\text{ONIOM 2}} = E_{\text{QM}}^{\text{PS}} + E_{\text{MM}}^{\text{ES}} - E_{\text{MM}}^{\text{PS}} \quad (3.13)$$

où  $E_{\text{QM}}^{\text{PS}}$  et  $E_{\text{MM}}^{\text{PS}}$  sont les énergies du système primaire (PS) calculées avec un haut (QM) et bas niveau de théorie (MM) et  $E_{\text{MM}}^{\text{ES}}$  est l'énergie du système réel calculée en MM. Contrairement à la méthode QM/MM, les méthodes ONIOM sont beaucoup plus simples et consistent à une somme d'énergies des systèmes primaire (PS) et réel (ES) isolés. Elles supposent que l'erreur commise sur le système primaire et réel soit similaire, c'est-à-dire  $E_{\text{QM}}^{\text{PS}} - E_{\text{MM}}^{\text{PS}} \simeq E_{\text{QM}}^{\text{ES}} - E_{\text{MM}}^{\text{ES}}$  ce qui d'après l'équation (3.13) revient à dire que  $E_{\text{ONIOM 2}} = E_{\text{QM}}^{\text{ES}}$ . L'interaction QM/MM a d'abord été traitée par le couplage mécanique (ME) mais à l'heure actuelle le couplage électrostatique (EE) est inclus dans le programme Gaussian [214, 215].

La méthode ONIOM3 inclut une couche intermédiaire entre le système primaire et le système réel (figure 3.5 droite). Trois couches représentent donc le système entier [213]. L'énergie totale d'ONIOM3 se définit alors comme :

$$E_{\text{ONIOM3}} = E_{\text{QM}}^{\text{PS}} + E_{\text{MM}}^{\text{ES}} + E_{\text{inter}}^{\text{SS}} - E_{\text{inter}}^{\text{PS}} - E_{\text{MM}}^{\text{SS}} \quad (3.14)$$

avec  $E_{\text{inter}}^{\text{SS}}$  et  $E_{\text{MM}}^{\text{SS}}$  les énergies du système intermédiaire calculées respectivement à un niveau intermédiaire (QM' sur la figure 3.5) et à un plus bas niveau de théorie (par exemple par la mécanique moléculaire);  $E_{\text{inter}}^{\text{PS}}$  l'énergie du système primaire (PS) calculé par un niveau de théorie intermédiaire. Les méthodes IMOMM [212] et IMOMO [216] sont basées sur cette méthode ONIOM3 et se différencient par les niveaux de théorie utilisés : IMOMM (QM : MM) et (QM : QM' : MM); IMOMO (QM : QM') et (QM : QM' : QM'').

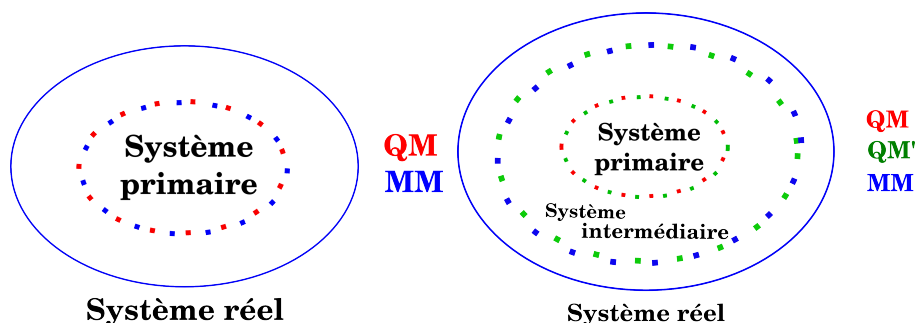


FIGURE 3.5 – Schématisation des méthodes ONIOM en deux couches (gauche) et en trois couches de type IMOMM (droite).

### 3.2.4 QM/MM en chimie inorganique

La théorie est un apport à la compréhension de mécanismes, de structures de systèmes de chimie inorganique. Les méthodes hybrides QM/MM sont généralement des méthodes de choix pour l'étude de systèmes contenant des métaux de transition et des ligands encombrants. Les articles de Maseras [217] et Morokuma [218] font un état des lieux des problèmes en chimie inorganique résolus ou non par ces méthodes hybrides. Nous allons discuter des points faibles de ces méthodes QM/MM pour la chimie inorganique.

**La limitation de ces méthodes hybrides** Les ligands, traités en MM, ont un effet stérique qui peut influencer les propriétés électroniques du système réel et également les énergies relatives des différents intermédiaires d'un mécanisme réactionnel [219]. Le choix de partition des systèmes et des liaisons frontières sont cruciaux suivant l'étude, particulièrement pour des mécanismes réactionnels. En effet, la partie réactive du système ne doit pas être proche du système traité par mécanique moléculaire pour éviter une polarisation excessive et des effets indésirables, comme des artefacts structuraux, énergétiques ... [219, 218]. Il faut donc être attentif au choix de partition des systèmes, du traitement de l'interaction PS/SS et le champ de force suivant le problème à résoudre.

**Catalyse hétérogène traitée en QM/MM** Les catalyseurs hétérogènes, abordés dans l'introduction de ce chapitre, peuvent être modélisés par des méthodes de type ONIOM, où par exemple le complexe est traité en QM et le support en MM. Un complexe d'osmium greffé sur une nanoparticule de silice, catalyseur de la métathèse des oléfines, a été traité par des méthodes ONIOM [220]. Le complexe est composé de ligands composés de groupements tertio-butyles, décrits par le champ de force universel UFF. Le processus de greffage de ce complexe  $d^2$  diffère des complexes alkyldènes  $d^0$  de cette étude par une réactivité différente sur les silanols.

Dans le cas des complexes alkyldènes, le complexe et une petite partie de la silice, notamment le site de greffage, doivent être représentés par des méthodes quantiques. Cependant, nous allons voir que les complexes synthétisés sont composés de ligands de grande taille, que nous avons décidé de « simplifier ». La simplification de ces systèmes va être détaillée par la suite. La surface de silice est représentée par un champ de force et par conséquent les interactions entre complexe et surface sont de nature électrostatique et de van der Waals [200]. Afin d'éviter une polarisation excessive du système primaire, le support doit alors être représenté par des charges de valeurs adaptées, paramètres que nous allons également exposer.

### 3.3 Les complexes alkyldènes

#### 3.3.1 Systèmes réels expérimentaux *versus* systèmes simplifiés

La série de complexes alkyldènes, représentée sur la figure 3.6, a une formule générale  $[(\equiv\text{SiO})\text{M}(\text{ER})(=\text{CHtBu})(\text{R}')]$ .

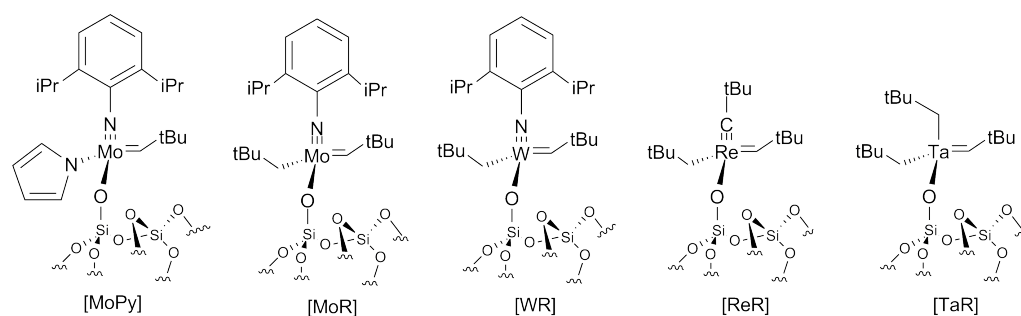


FIGURE 3.6 – Série des complexes alkyldènes supportés sur silice expérimentaux (*systèmes réels* : iPr remplacé par H).

Les complexes notés [MoR] et [WR], composés d'un métal du groupe 6, sont isoélectroniques et isostructuraux, et composés d'un ligand imido (ER : NR) et d'un alkyle (R' : CH<sub>2</sub>tBu). Le complexe [ReR] est isolobal à ces derniers et diffère par la nature du ligand (ER : C-tBu), un alkyldyne. Le complexe [MoPy] diffère de [MoR] par la nature de R', un pyrrolyle. Le complexe [TaR] est particulier car le ligand ER est un alkyle (ER=R' : CH<sub>2</sub>tBu). Les systèmes réels, synthétisés et caractérisés, sont représentés sur la figure 3.6. Le ligand 2-6-isopropylaryle de [MoR], [WR] et [MoPy] a été modélisé en remplaçant les isopropyles iPr

par des hydrogènes. Ces systèmes sont appelés par la suite les *systèmes réels*, proches de ceux synthétisés.

Ces systèmes ont été simplifiés dans la continuité des travaux du laboratoire [5, 41] en remplaçant les tertio-butyles (tBu) sur les alkyles R' et alkylidènes par des méthyles. Ces systèmes sont appelés par la suite les *systèmes simplifiés*, représentés sur la figure 3.7.

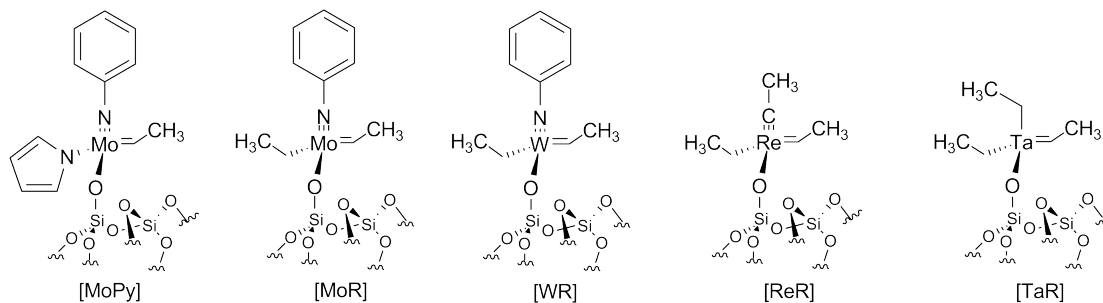


FIGURE 3.7 – Représentation des *systèmes simplifiés* de la série de complexes alkylidènes supportés sur silice (tertio-butyles remplacés par des méthyles).

### 3.3.2 Systèmes moléculaires *versus* systèmes greffés

Des premiers calculs ont été réalisés pour les systèmes moléculaires, où la silice est représentée par un ligand siloxy Si(OH)<sub>3</sub>, dans la continuité des travaux du laboratoire. Les systèmes greffés sur un seul modèle de silice amorphe (chapitre 2 figure 2.27) ont également été envisagés. Les complexes moléculaires et greffés sur silice ont été modélisés avec ou sans simplification des groupements tertio-butyles.

Différents niveaux de théorie pour ces modèles ont été utilisés :

- les systèmes *moléculaires simplifiés et réels* ont été modélisés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec une fonctionnelle hybride (B3PW91) ;
- les systèmes *greffés simplifiés et réels* ont été modélisés par une méthode hybride QM/MM : la partie QM est également traitée en DFT (B3PW91), la partie MM est modélisée par un champ de force, dont le choix sera développé par la suite. Ce champ de force représente la silice mais également les tertio-butyles pour les systèmes réels.

La méthode pour représenter la frontière entre les deux systèmes est celle du *Link Atom*. Le site de greffage M-O-Si est inclus dans le calcul QM. De ce fait, des *Link Atoms* ont été positionnés sur les liaisons frontières O-Si (figure 3.8). Ainsi, les atomes de saturation de la partie QM permettent d'obtenir un ligand de type O-Si-(OH)<sub>3</sub>, comme dans le cas des systèmes moléculaires.

Par ailleurs, les *systèmes réels* (moléculaires ou greffés) ont également été modélisés par les méthodes QM/MM en incluant les groupements tertio-butyles des ligands dans la partie MM. Les hydrogènes *Link Atom* permettent de saturer les liaisons frontières C-(CH<sub>3</sub>) pour former au final un groupement méthyle CH<sub>3</sub> traité en QM (figure 3.8). Ces systèmes QM/MM ont donc un système traité en QM comparable à celui du *système simplifié*.

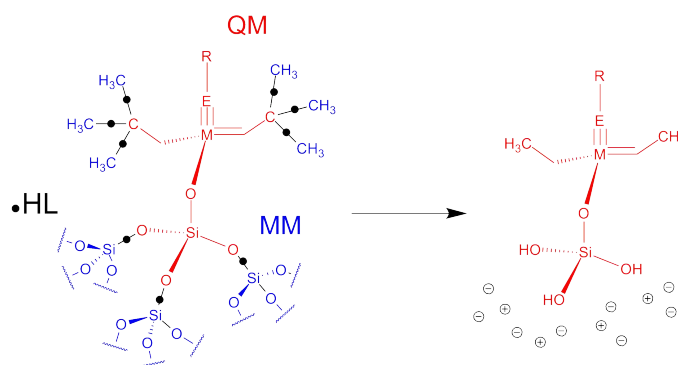


FIGURE 3.8 – Positionnement des *Link Atom* (notés HL) sur les systèmes réels greffés sur la silice amorphe, représentant la frontière O-Si et C-C.

Au final, six systèmes ont été modélisés pour chaque complexe, se différenciant soit par la nature de la silice (greffé *versus* moléculaire), soit par la nature des substituants (simplifié *versus* réel), soit par la méthode de calcul QM (uniquement pour les systèmes moléculaires simplifiés) ou QM/MM (systèmes réels et greffés). Ce chapitre a pour objectif de valider les méthodes QM/MM pour les propriétés structurales des différents complexes et de regarder particulièrement l'influence de la silice amorphe sur la géométrie du complexe. Néanmoins, ces méthodes hybrides nécessitent l'utilisation d'un champ de force, représentant la silice et également les groupements tertio-butyles.

## 3.4 Le champ de force pour la modélisation QM/MM

### 3.4.1 Quel champ force ?

Pour traiter les interactions entre les parties primaire et secondaire par le couplage électrostatique, il est nécessaire de choisir un champ de force approprié. Les champs de force AMBER et CHARMM sont inappropriés aux systèmes inorganiques, puisqu'ils sont plutôt adaptés aux systèmes biologiques. Notre choix s'est porté sur deux champs de force MMn et OPLS. MMn est un champ de force paramétré pour un grand ensemble de petites molécules organiques. OPLS est un champ de force adapté pour les simulations dans le liquide, dont la forme des potentiels des termes liés et non liés est proche de celle d'AMBER.

Le choix s'est porté sur OPLS-aa pour lequel les paramètres de nombreux groupements chimiques sont disponibles [195]. Ce choix arbitraire n'est probablement pas le meilleur pour la chimie inorganique, mais il n'est pas crucial car le champ de force doit représenter la silice amorphe et aucun des champs de force courants ne contient ces paramètres. À ce champ de force ont donc été rajoutés les paramètres de la silice, mais également ceux du métal et un paramètre de torsion manquant pour traiter l'interaction PS/SS.

### 3.4.2 Modification et ajout de paramètres du champ de force OPLS-aa

Les paramètres des métaux de transition ne sont pas définis dans la plupart des champs de force. Nous avons choisi d'utiliser les paramètres de dispersion et de charge pour les métaux définis dans le champ de force UFF [197]. Par ailleurs, la frontière QM/MM (figure 3.8) nécessite de connaître les interactions de termes liés  $M_1-Q_1$  ( $M_1$  : trois atomes de carbone des méthyles du groupement tertio-butyle). Les potentiels de liaisons, d'angles, de Lennard Jones et les charges sont définis dans le champ de force OPLS-aa pour des carbones de type  $sp^3$ . Mais le potentiel de torsion de ces méthyles implique le métal,  $(H_3C)_3-C-CH=M$  et  $(H_3C)_3-C-CH_2-M$  et n'est donc pas pris en compte. De ce fait, une étude DFT a été réalisée pour chaque angle dièdre de chaque complexe afin de déterminer les barrières d'énergie de rotation (equation (3.6)), qui ont été ensuite définies dans le champ de force (exemple sur la figure 3.9).

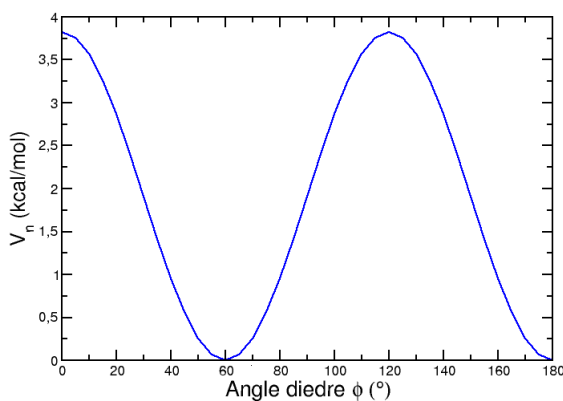


FIGURE 3.9 – Surface d'énergie potentielle de l'angle dièdre  $\phi$   $(H_3C)_3-C-CH_2-M$  pour déterminer les barrières de rotation  $V_n$  (kcal/mol).

Les paramètres cruciaux sont ceux qui représentent la silice amorphe. Le potentiel de Born-Mayer-Huggins-Buckingham (equation (2.16)) utilisé dans les potentiels de paires BKS et CHIK est dominé par les interactions électrostatiques entre les atomes de silicium et d'oxygène. Les charges (2,4e pour Si et -1,2e pour O avec BKS) sont trop élevées pour être utilisées avec les méthodes hybrides QM/MM pour modéliser les complexes alkylidènes en présence de la silice. En effet, un calcul *ab initio* sur de la silice cristalline (quartz et cristobalite) donnent des charges Mulliken quasiment deux fois moins élevées pour les atomes de silicium et d'oxygène que celles définies dans BKS [221]. Des charges trop élevées pour la silice pourraient entraîner une polarisation excessive de la partie primaire.

C'est pourquoi, une récente étude propose de modifier les paramètres du potentiel BKS et de réduire les charges des atomes (1,6e pour Si et -0,8e pour O) dans le but d'étudier l'adsorption de molécules sur la silice [221]. Ce potentiel BKS modifié a été validé sur les propriétés structurales et dynamiques de différents polymorphes de la silice. Nous n'avons pas choisi ces paramètres de BKS, car la forme du potentiel BKS n'est pas adapté au champ de force

OPLS-aa.

De la même manière, le groupe de Head-Gordon a ajusté et validé des paramètres de charge et de dispersion pour des zéolithes, dans le but d'étudier l'adsorption de molécules organiques sur ces silices [222]. Ces paramètres, compatibles avec le champ de force CHARMM, sont donnés dans la table 3.1.

	Si	O
$q$ (e)	0,8	-0,4
$\varepsilon$ (kcal/mol)	0,2	0,075
$r_{eq}$ (Å)	2,2	1,77

TABLE 3.1 – Charges et paramètres de Lennard-Jones pour les atomes de silicium et d'oxygène déterminés par le groupe de Head-Gordon [222].

Nous avons choisi d'utiliser ces mêmes paramètres compatibles avec OPLS-aa. Le choix de ces paramètres est discutable quant à leur transférabilité : entre les champs de force CHARMM et OPLS-aa et entre les silices (zéolithe et silice non poreuse). CHARMM et OPLS-aa utilisent un potentiel de Lennard-Jones (equation (2.8)) identique mais différent sur le calcul du paramètre  $r_{eq}$  la méthode de Lorentz-Berthelot est employée pour CHARMM, contrairement pour OPLS-aa où une moyenne géométrique est faite. Ces deux méthodes de calcul donne  $r_{eq}$ , pour la paire Si-O, égal à 1,985 et 1,973 Å, respectivement pour CHARMM et OPLS-aa. La différence de 0,012 Å entre les deux champs de force est petite et plaide dans le sens de la transférabilité de ces paramètres de CHARMM à OPLS-aa. La transférabilité de ces paramètres pour la modélisation d'une zéolithe, poreuse, et la silice amorphe, non poreuse, peut être discutable au vu d'une topologie de surface différente. Mais ici, les positions des atomes de notre modèle de surface seront fixes, car nous souhaitons prendre en compte l'effet (interactions électrostatiques et de van der Waals) de la surface sur le complexe mono greffé.

## 3.5 Aspects structuraux et énergétiques des complexes

### 3.5.1 Deux isomères : syn et anti

Les complexes alkylidènes présentent une géométrie pseudo-tétraédrique, où les ligands ER et alkylidène sont coplanaires (figure 3.6). Le complexe de tantale [TaR] pour sa part possède une structure plus proche d'un tétraèdre idéal. Deux isomères sont possibles pour ces complexes, définis suivant la position du substituant tBu de l'alkylidène : syn et anti (figure 3.10). Si le substituant de l'alkylidène pointe vers la même direction que le ligand ER, alors il s'agit de l'isomère syn [5].

D'un point de vue expérimental, la constante de couplage  $J_{C-H}$  du ligand alkylidène permet de distinguer l'isomère syn du [ReR] à une valeur de  $J_{C-H} \simeq 115 - 120$  Hz de l'isomère anti ( $J_{C-H} \simeq 160 - 180$  Hz) [223, 36]. Cette différence se manifeste notamment par une élongation de la liaison C-H. Par ailleurs, la synthèse conduit à la formation soit d'un unique composé



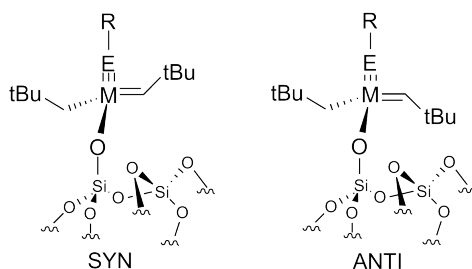


FIGURE 3.10 – Définition des isomères syn et anti des complexes [5].

ou soit d'un mélange suivant la nature des substituants X et Y (X=Y=CH<sub>2</sub>tBu alors 100% du syn, X=Y=OtBu alors 75% de syn) [5]. L'interconversion des isomères syn et anti a été déterminée expérimentalement pour le complexe [ReR] à une température de 120°C [36]. Cette isomérisation se caractérise par une barrière de rotation de l'alkylidène élevée (cinétiquement non favorable), déterminée à 20 kcal/mol à un niveau DFT [4].

Le complexe [TaR] ne comporte pas de ligand ER. La position du substituant sur l'alkylidène ne différencie pas les isomères syn et anti d'après la précédente définition. Cependant, deux isomères sont considérés : celui où le substituant (tBu) pointe vers la surface (anti) et l'opposé (le syn).

### 3.5.2 Aspects énergétiques

La table 3.2 présente les énergies relatives  $\Delta E$  (kcal/mol) entre les isomères syn et anti pour les systèmes moléculaires et greffés, *simplifiés et réels* suivant la méthode de calcul (QM ou QM/MM). Si les tertio-butyles sont calculés par une méthode de chimie quantique (QM), alors les systèmes sont nommés « réels QM ». Pour les systèmes dits « réels QM/MM », les tertio-butyles sont représentés par le champ de force.

	Moléculaire			Greffé		
	Simplifié	Réel QM	Réel QM/MM	Simplifié	Réel QM	Réel QM/MM
[MoPy]	2,3	3,0	2,9	0,1	-5,4	39
[MoR]	2,2	4,6	1,0	2,2	6,8	27,8
[WR]	1,7	4,8	5,9	2,4	3,4	32,9
[ReR]	1,8	4,3	4,0	2,5	-3,7	43,8
[TaR]	-3,5	-3,1	-3,9	-0,4	-1,0	nd

TABLE 3.2 – Énergies relatives  $\Delta E$  (kcal/mol) des isomères anti par rapport aux isomères syn (référence) pour les cinq complexes alkylidènes (nd : non déterminé).

Les isomères syn des complexes [MoR], [MoPy], [WR] et [ReR] sont plus stables que les anti d'après la table 3.2. Par exemple, pour les *systèmes simplifiés*, l'écart d'énergie entre les deux isomères est faible ( $\sim 2$  kcal/mol), aussi bien pour les systèmes moléculaires ou greffés. Pour le complexe moléculaire réel QM/MM [ReR], l'énergie relative de 4,3 kcal/mol est similaire

aux calculs ONIOM réalisés précédemment (2,7 kcal/mol) [5]. La différence de 1,6 kcal/mol est attribuée à la méthode hybride utilisée (ONIOM *versus* QM/MM).

Lorsque le complexe est greffé, les énergies relatives sont très similaires aux complexes moléculaires, excepté pour la modélisation en QM/MM du système réel. En effet, le calcul QM/MM du système réel change drastiquement l'écart entre les deux isomères ( $\Delta E > 20$  kcal/mol) contrairement à leurs analogues moléculaires ( $\Delta E \cong 5$  kcal/mol). Le support semble stabiliser plus particulièrement l'isomère syn, ce qui est cohérent avec l'observation unique de cet isomère d'un point de vue expérimental (à température ambiante). Ceci avait déjà été remarqué par Solans-Monfort pour des modèles de cristobalite et d'edingtonite mais l'écart énergétique était moins prononcé (3 kcal/mol) [6]. La différence entre notre étude et celle de Solans-Monfort [6] est attribuée aux interactions de dispersion incluse dans notre calcul qui stabilise le complexe sur surface.

Le complexe [TaR] montre une tendance inverse : l'isomère anti serait plus stable que le syn de 4-5 kcal/mol. Les énergies relatives des deux isomères sont indépendantes de la taille des ligands et de la méthode employée pour les systèmes moléculaires. Par ailleurs, le complexe [TaR] greffé sur silice n'a pas de préférence pour l'un des isomères, au vu des écarts d'énergie syn/anti inférieurs à 1 kcal/mol.

### 3.5.3 Propriétés structurales

Cette partie présente les propriétés structurales des complexes moléculaires ou supportés sur silice. L'objectif final est de valider le champ de force paramétré et la méthode QM/MM pour les systèmes greffés sur la surface de silice amorphe.

#### 3.5.3.1 Conséquences du traitement QM/MM sur la structure d'équilibre des systèmes moléculaires

Certains critères de géométrie, tels que les distances M-Ligands (L) ou les angles  $L - \widehat{M} - L$ , permettent de se rendre compte de changements au sein de la sphère de coordination. Ces paramètres pour les cinq complexes moléculaires sont décrits dans la table 3.3 pour les *systèmes simplifiés et réels* (en QM et QM/MM). Dans un premier temps, nous allons discuter des effets des ligands réels (c'est-à-dire la prise en compte des tertio-butyles) sur les structures d'équilibre déterminées par une méthode de chimie quantique (DFT). Dans un deuxième temps, nous allons comparer les structures d'équilibre obtenues par DFT et par la méthode hybride, afin de valider cette dernière.

**Simplifiés *versus* réels (en QM)** De manière générale, les systèmes moléculaires simplifiés et réels représentés dans leur ensemble par une méthode quantique (DFT) présentent des distances  $M \equiv E$  ( $M \equiv N$  pour [MoR], [MoPy] et [WR] et  $M \equiv C$  pour [ReR]) et  $M=C$  similaires ainsi que des angles  $\alpha_{EMC}$ ,  $\alpha_{MOSi}$  et  $\alpha_{MER}$  similaires. Par contre, les distances M-R' ont tendance à augmenter pour les systèmes réels, variant de 0,01 à 0,02 Å suivant les complexes.

			M-E	M-C	M-R'	M-O	$\alpha_{EMC}$	$\alpha_{MOSi}$	$\alpha_{HCM}$	$\alpha_{MER}$	$\alpha_{R'OE}$
Simplifié	QM	[MoPy]	1,724	1,866	2,01	1,922	102	137	104	176	315
		[MoR]	1,731	1,868	2,131	1,924	103	143	104	168	316
		[WR]	1,752	1,891	2,139	1,917	104	146	105	169	318
		[ReR]	1,725	1,87	2,11	1,94	100	137	107	174	318
		[TaR]		1,908	2,178	1,908		158	88		324
				2,164							
Réal	QM	[MoPy]	1,725	1,862	2,013	1,916	104	142	100	172	319
		[MoR]	1,729	1,866	2,147	1,917	101	144	100	168	317
		[WR]	1,775	1,896	2,158	1,932	105	146	101	170	320
		[ReR]	1,727	1,87	2,123	1,937	104	137	103	169	323
		[TaR]		1,91	2,187	1,891		160	89		324
				2,167							
	QMMM	[MoPy]	1,730	1,852	2,019	1,927	105	139	92	179	316
[MoR]		1,736	1,860	2,133	1,936	104	146	97	170	320	
[WR]		1,756	1,884	2,138	1,927	105	144	99	171	321	
[ReR]		1,730	1,868	2,113	1,965	104	134	100	170	324	
[TaR]			1,903	2,174	1,923		161	84		326	
				2,166							

TABLE 3.3 – Paramètres structuraux des complexes moléculaires simplifiés (QM) et réels (QM et QMMM) (distances en Å et angles  $\alpha$  en °).

Les distances M-O sont similaires pour [MoPy], [MoR] et [ReR] et ne sont pas affectées par la substitution des tertio-butyles à la place des méthyles. Pour les complexes [WR] et [TaR], le changement de la distance M-O est plus marqué (par exemple [WR] simplifié : 1,917 Å, [WR] réel : 1,932 Å).

L'angle  $\alpha_{R'OE}$  correspond à la somme des angles  $\alpha_{CMR'}$ ,  $\alpha_{CMO}$  et  $\alpha_{CME}$  et donne une indication sur la déformation du tétraèdre (la valeur idéale du tétraèdre  $\alpha_{R'OE} = 328,5^\circ$ ). La différence sur cet angle entre systèmes réels et simplifiés n'excède pas  $5^\circ$  et par conséquent la prise en compte des ligands réels ne déforment pas le pseudo-tétraèdre. Les valeurs obtenues sur les différents complexes moléculaires sont similaires aux travaux précédents [5, 7, 4].

Pour l'ensemble des systèmes représentés par une méthode quantique (QM), la prise en compte des ligands réels, tertio-butyles, a peu d'influence sur la sphère de coordination du métal.

**Réels : QM versus QM/MM** Les distances M=C et M≡E sont peu influencées par le choix de la méthode dans le cas des systèmes réels [MoPy], [MoR], [ReR] et [TaR]. Le complexe [WR] QM/MM a des distances M≡E et M=C plus petites par rapport au complexe réel QM. De manière générale, les distances M-R' ont tendance à diminuer lorsque les tertio-butyles sont traités par un champ de force (QM/MM). À l'inverse, les distances M-O ont tendance à augmenter. Ces variations de l'ordre de 0,01-0,02 Å ne sont pas significatives d'un changement conséquent de géométrie dans la sphère de coordination du métal. De plus, ces distances M-O et M-R' sont proches des valeurs obtenues pour les systèmes simplifiés, ce qui semble normal

puisque le système réel QM/MM est le complexe simplifié traité en QM (figure 3.8). Ces valeurs indiquent que le traitement de la frontière par un hydrogène *Link Atom* est raisonnable et suffisamment éloigné du métal pour ne pas influencer la sphère de coordination.

Les angles  $\alpha_{EMC}$ ,  $\alpha_{MOSi}$  et  $\alpha_{MER}$  sont similaires pour chaque complexe réel traité par les deux méthodes (QM et QM/MM). Plus particulièrement les complexes moléculaires sont pseudo-tétraédriques quelque soit la méthode ( $\alpha_{ROE}$ ). Par ailleurs, on remarque un rapprochement de l'hydrogène du ligand alkyldène sur le métal pour les complexes réels [MoPy] et [TaR] ( $\alpha_{HCM}$ ). Ce rapprochement est probablement un effet du traitement de la frontière, puisque le carbone du ligand alkyldène est proche voisin du dernier atome (C) traité en QM et saturé par des H *Link Atoms*. Il est donc proche des charges du système secondaire (des méthyles du tertio-butyle). La redistribution des charges de ce système est, pourtant, effectuée par un rééquilibrage du dipôle C<sub>méthyle</sub>-H (M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>) mais a probablement des conséquences sur l'alkyldène proche.

La structure du complexe moléculaire [ReR] a été étudiée par des méthodes hybrides ONIOM (B3PW91 :UFF) en traitant les tertio-butyles en MM [5]. Les résultats ONIOM sont similaires à ceux obtenus avec notre champ de force paramétré, excepté la distance Re-O et l'angle  $\widehat{H-C-Re}$ . La différence sur la distance Re-O s'explique par le fait que les travaux ONIOM ont été réalisés sur un modèle de silice SiH<sub>3</sub> (notre modèle est représenté par un ligand Si(OH)<sub>3</sub>). Le modèle de Solans-Monfort montre également une diminution de l'angle  $\widehat{H-C-Re}$  entre le calcul DFT (107,2°) et ONIOM (99,3°), diminution moins prononcée d'après nos résultats.

**Conclusion** Cette première comparaison sur les systèmes moléculaires tend vers une première validation du champ de force paramétré pour les tertio-butyles. Le traitement QM/MM des systèmes moléculaires n'a pas d'influence conséquente sur le pseudo-tétraèdre et la sphère de coordination du métal. Les distances proches de la frontière, plus particulièrement C(H)-C(tBu) et C(H<sub>2</sub>)-C(tBu) non présentées ici, sont similaires aux systèmes traités en QM. On peut noter, tout de même, une probable influence du traitement de la frontière QM/MM sur l'alkyldène qui peut se manifester par un rapprochement de l'hydrogène de ce ligand sur le métal.

### 3.5.3.2 Conséquences du traitement QM/MM sur la structure des systèmes greffés sur silice

De la même manière que les systèmes moléculaires, la table 3.4 regroupe les paramètres géométriques dans le cas des systèmes greffés, toujours dans l'optique de valider notre modèle.

**Simplifiés versus réels (en QM)** La sphère de coordination du métal n'est pas modifiée entre les systèmes réels et simplifiés, car les distances M≡E, M=C, M-O et M-R' sont similaires. On remarque tout de même une exception dans cette série de complexes alkyldènes greffés sur silice : le complexe [ReR]. Les distances Re≡C et Re-O sont, en effet, plus courtes

			M-E	M-C	M-R'	M-O	$\alpha_{EMC}$	$\alpha_{MOSi}$	$\alpha_{HCM}$	$\alpha_{MER}$	$\alpha_{R'OE}$
Simplifié	QM	[MoPy]	1,693	1,881	2,058	2,244	97	167	107	170	309
		[MoR]	1,711	1,861	2,119	2,038	101	154	102	174	312
		[WR]	1,731	1,885	2,131	2,022	102	157	106	175	315
		[ReR]	1,721	1,869	2,117	2,099	95	169	107	174	314
		[TaR]		1,935	2,141	1,977		160	105		320
				2,133							
Réal	QM	[MoPy]	1,714	1,89	2,009	2,224	97	167	102	163	314
		[MoR]	1,711	1,861	2,128	2,025	103	158	99	175	318
		[WR]	1,730	1,882	2,139	2,024	104	163	99	178	321
		[ReR]	1,742	1,873	2,121	2,221	98	174	103	176	306
		[TaR]		1,907	2,165	1,967		156	83		329
					2,131						
	QMMM	[MoPy]	1,709	1,902	2,014	2,320	96	168	99	162	316
		[MoR]	1,727	1,859	2,109	1,992	106	157	91	163	323
		[WR]	1,743	1,881	2,120	2,018	104	162	93	165	325
		[ReR]	1,752	1,884	2,113	2,117	97	175	105	174	316
[TaR]			1,931	2,148	1,892		150	82		333	
				2,139							
Exp	[WR] <sup>(a)</sup>	1,734(7)	1,873	2,16(2)	1,95(3)						
	[ReR] <sup>(b)</sup>	1,789(4)		2,015	2,015(3)						
	[TaR] <sup>(c)</sup>		1,898(8)	2,150(4)	1,898						

TABLE 3.4 – Paramètres structuraux des complexes supportés sur silice *simplifiés* (QM) et *réels* (QM et QM/MM) (distances en Å et angles  $\alpha$  en  $^{\circ}$ ).

<sup>(a)</sup> : référence [40]

<sup>(b)</sup> : référence [36]

<sup>(c)</sup> : référence [41]

pour le système simplifié par rapport à son analogue réel. Ce changement significatif (0,12 Å) de la distance M-O montre un effet de la surface sur le complexe. Les calculs DFT pour le complexe [ReR] avec un modèle de cristobalite ont déterminé une distance Re-O de 1,946 et 1,945 Å, respectivement pour le complexe simplifié et le réel [6]. Ces résultats sont différents de 0,1 à 0,3 Å par rapport à nos valeurs, différences dues au modèle de silice, à la méthode QM/MM et par conséquent au fait d'utiliser un champ de force pour représenter la silice. Nous verrons par la suite, plus en détails, les différences entre les calculs périodiques et le traitement de la silice par un champ de force.

Par ailleurs, les angles  $\alpha_{EMC}$  et  $\alpha_{MER}$  sont peu dépendants de l'inclusion des ligands réels ainsi que les angles  $\alpha_{ROE}$  et  $\alpha_{MOSi}$  varient faiblement ( $<5^\circ$ ) pour les cinq complexes. On remarque également que l'hydrogène du ligand alkyldène se rapproche du métal pour les systèmes réels. Ce changement se note plus particulièrement pour le complexe de tantale, où l'angle  $\widehat{H-C-Ta}$  de  $105^\circ$  pour le système simplifié chute drastiquement pour son analogue « réel » ( $83^\circ$ ).

Pour les systèmes greffés, le complexe [ReR] présente des changements de structure selon la nature des ligands, plus particulièrement une distance Re-O allongée et une déformation du tétraèdre lorsque les tertio-butyles sont pris en compte.

**Réels : QM versus QM/MM** La sphère de coordination n'est pas modifiée suivant la représentation des tertio-butyles (quantique ou mécanique moléculaire), à l'exception de la distance M-O. Par exemple, la distance M-O est allongée pour le complexe [MoPy] avec la méthode QM/MM, à l'opposé de celle des complexes [ReR] et [TaR] (diminution de 0,1 Å). Ces différences observées sur la distance M-O montrent un effet de la surface pour les complexes [ReR], [TaR] et [MoPy] (la distance ne varie pas dans le même sens).

On remarque également une déformation à l'azote du ligand imido  $\widehat{M \equiv N - Ar}$  pour les complexes [MoR] et [WR], qui signifie un rapprochement du ligand imido aryle sur la surface. Cet effet a déjà été remarqué pour les systèmes modèles de silice en DFT-D (chapitre 1 section 5). Ici, les éventuels effets de dispersion sont pris en compte via le champ de force mais cette déformation à l'azote n'est pas remarquable pour le système réel supporté QM. Ce rapprochement de l'aryle est la conséquence de sa position par rapport à la surface. Dans les systèmes réels QM, l'aryle est plutôt perpendiculaire à la surface. Dans les systèmes réels QM/MM, le groupement aryle a tendance à s'orienter parallèlement à la surface (effet plus marqué pour [MoR]). Ici, on peut supposer que l'aryle parallèle à la surface favoriserait les interactions faibles par une plus grande surface de contact aryle-surface. Mais la différence entre les deux niveaux de modélisation (QM et QM/MM) n'est pas claire, car l'imido aryle par ces deux approches est traité par une méthode de chimie quantique (QM). Quant au complexe [ReR], le ligand alkyldyne reste plan (avec un angle  $\widehat{Re \equiv C - R}$  proche de  $180^\circ$ ).

La somme des angles  $\alpha_{ROE}$  est plus grande en QM/MM et indique que la géométrie des complexes tend vers un tétraèdre et non à sa déformation par rapport au système QM. L'angle  $\widehat{O - M = C}$  (non présenté ici) reste similaire entre les systèmes réels QM et QM/MM : le ligand

alkylidène ne se rapproche pas de la surface. Par contre l'angle  $\widehat{O-M-R'}$  est différent de  $15^\circ$  entre les deux niveaux de théorie (QM et QM/MM) et a pour conséquence un rapprochement de l'alkyle sur la surface en QM/MM. Ce rapprochement est probablement une conséquence des interactions électrostatiques et de dispersion entre les tertio-butyles du ligand alkyle et la surface, tous les deux traités par le champ de force. Comme pour les systèmes moléculaires, l'angle  $\widehat{H-C-M}$  est plus petit par une approche QM/MM, particulièrement pour [TaR] avec un angle de  $82^\circ$ .

**Conclusion** D'un point de vue général, la représentation des groupements tertio-butyles (tBu) via le champ de force ne change pas la sphère de coordination du métal. Des différences sur la géométrie du complexe ( $\widehat{O-M-R'}$ , positionnement de l'aryle, M-O), sont tout de même à noter, dues aux divers effets stériques, de dispersion, de la surface ... Plus particulièrement, les isomères (syn/anti) des systèmes [MoR] et [WR] n'ont pas les mêmes structures d'équilibre en présence de la silice. Le groupement imido aryle de l'isomère anti se positionne « parallèle » à la surface, ce qui est plus difficile pour l'isomère syn à cause de l'encombrement stérique du groupe tBu de l'alkylidène. En effet, le groupement aromatique tend à se positionner parallèlement à la surface, ce qui provoque une modification de l'angle  $\widehat{M-N-Ar}$ . De plus, ici, les interactions complexe-silice mettent également en jeu le ligand alkyle, ce que nous ne pouvions pas mettre en évidence dans le chapitre 1 à cause de modèles de silice trop petits.

**Les effets de dispersion inclus dans les méthodes hybrides QM/MM impliquent des interactions ligands-silice plus prononcées dans le cas où les substituants tertio-butyles sont représentés par le champ de force.**

### 3.5.3.3 L'influence de la surface de silice sur la structure des complexes

Maintenant, nous allons présenter les changements de structure entre les complexes moléculaires et greffés sur silice, afin de mettre en évidence certains effets de la surface de silice sur le complexe.

**Distances M-Ligands** D'après les observations précédentes, la sphère de coordination n'est pas modifiée suivant le modèle de silice, à l'exception de la distance M-O. En effet, elle augmente de  $0,1 \text{ \AA}$  pour les complexes isoélectroniques [MoR] et [WR] lorsque les systèmes sont en présence de la silice (même remarque pour [TaR]). L'augmentation est plus conséquente pour les complexes [ReR] et [MoPy] (variation de  $0,3 \text{ \AA}$ ). Les valeurs EXAFS de ces distances M-O sont en meilleur accord avec les systèmes moléculaires. La surface de silice amorphe a donc un effet sur la distance M-O et l'augmente significativement.

**Déformation du tétraèdre** L'angle  $\alpha_{R'OE}$  est indépendant de la nature du modèle de silice pour les systèmes [MoR] et [WR] avec un complexe pseudo-tétraédrique. Le complexe [TaR]

présente une géométrie tétraédrique quasiment idéale sur la surface de silice ( $\alpha$  :  $329^\circ$  en QM et  $333^\circ$  en QM/MM). Les systèmes [MoPy] et [ReR] conduisent à un tétraèdre plus déformé lorsque la surface est prise en compte. Ce changement se manifeste lorsque le complexe réel est modélisé en QM, et n'est pas aussi prononcé lorsque les ligands tertio-butyles sont traités en MM (en particulier pas de changement pour [MoPy] en QM/MM).

**Angles  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  et  $\widehat{\text{O}-\text{M}-\text{Ligands}}$**  L'angle du « bras » de greffage  $\alpha_{\text{MOSi}}$  est plus ouvert de  $10$  à  $20^\circ$  lorsque le système est greffé sur la silice amorphe. Cet angle caractérise un complexe qui a tendance à s'éloigner de la surface. Le complexe [TaR] supporté, modélisé en QM/MM, a un comportement inverse, avec un angle de  $150^\circ$  sur silice et de  $160^\circ$  avec le modèle  $\text{Si}(\text{OH})_3$ , il semble donc se rapprocher de la surface.

Les angles  $\widehat{\text{O}-\text{M}-\text{Ligands}}$ , non donnés dans les tables 3.3 et 3.4, peuvent décrire le rapprochement des ligands alkyldène, alkyle et E de la surface.

Dans le cas des systèmes [MoR] et [WR], ces angles  $\widehat{\text{O}-\text{M}-\text{L}}$  ne sont pas influencés par la surface de silice et sont à environ  $110^\circ$  pour les ligands alkyle ( $\alpha_{\text{OMR}'}$ ) et alkyldène ( $\alpha_{\text{OMC}}$ ) et  $100^\circ$  pour l'imido ( $\alpha_{\text{OME}}$ ). Cependant, ces complexes [MoR] et [WR] ont un angle à l'azote ( $\text{M} \equiv \text{E} - \text{Ar}$ ) qui diminue sur la surface, synonyme du rapprochement de l'aryle (uniquement observé en QM/MM).

Pour le complexe [ReR], le groupement alkyldyne s'éloigne de la surface de silice amorphe. Le ligand alkyldène n'est pas influencé par la surface de silice (angle  $\alpha_{\text{OMC}}$  de  $115^\circ$ ). Pour le ligand alkyle, l'angle  $\widehat{\text{O}-\text{Re}-\text{R}'}$ , à une valeur de  $115^\circ$  sur le système moléculaire, est de  $100^\circ$  en présence de la surface. Le ligand alkyle se rapproche donc de la silice.

Pour le complexe [TaR], les deux groupes alkyles se rapprochent de la surface, avec un angle  $\widehat{\text{O}-\text{Ta}-\text{R}'}$  d'environ  $100^\circ$ , initialement à  $115^\circ$  pour les systèmes moléculaires (pas de changement pour le ligand alkyldène).

Enfin le complexe [MoPy] se caractérise par un éloignement de l'alkyldène lorsque la surface de silice est présente. Le complexe [MoPy] se distingue de [MoR] par le ligand R' qui est un pyrrolyle et non un alkyle. Il est intéressant de noter que pour ce complexe [MoPy], l'angle  $\widehat{\text{O}-\text{Mo} \equiv \text{N}}$  n'est pas à  $100^\circ$  (comme pour [MoR]) mais à  $120^\circ$ , synonyme d'un éloignement du ligand imido aryle de la surface. De plus, l'angle  $\widehat{\text{O}-\text{Mo}-\text{R}'}$  (R' : pyrrolyle) est d'environ  $110^\circ$ , comme pour [MoR] avec un alkyle ( $\text{CH}_2\text{tBu}$ ). Les structures d'équilibre en présence de la surface ne donnent pas le même comportement du ligand imido entre les complexes [MoR] et [MoPy].

**Interaction  $\alpha$ -agostique** En spectroscopie RMN, les constantes de couplage  $J_{\text{C-H}}$  de ces complexes permettent de distinguer les isomères syn et anti, mais ont également révélé des valeurs différentes de celles attendues pour un alkyldène [223]. Ces valeurs expérimentales ont été associées à une élongation de la liaison  $\text{C}_{\text{alkyldène}}-\text{H}$  et à la présence d'une interaction  $\alpha$ -agostique. Une interaction  $\alpha$ -agostique est une interaction intramoléculaire où la liaison  $\sigma$  C-H est proche d'un atome déficient en électrons, le métal de transition [224]. Elles concernent



les liaisons  $C_{sp^3}\text{-H}$  et  $C_{sp^2}\text{-H}$ . Dans notre cas, l'interaction agostique concerne la liaison C-H de l'alkylidène. Il a été montré que cette interaction agostique n'est généralement pas favorisée pour les géométries tétraédriques [225]. Mais les calculs précédents réalisés pour ces complexes ont montré une distorsion de l'angle  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$  (rapprochement de l'hydrogène sur le métal) et des constantes de couplages en accord avec les données expérimentales, synonyme d'une interaction  $\alpha$ -agostique [5, 226]. Cette interaction stabilise le complexe et peut être en compétition avec les autres ligands, s'ils sont de meilleurs  $\sigma$ -donneur ou  $\pi$ -donneur que la liaison C-H [5].

Les angles  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$  et les distances  $\text{H}_{\text{alkylidène}}\text{-M}$  sont caractéristiques de cette interaction  $\alpha$ -agostique. Dans la table 3.5, ces deux paramètres géométriques sont décrits pour les *systèmes réels* QM moléculaires et greffés sur silice.

Réel	Moléculaire	$\alpha_{HCM}$	H-M	Greffé	$\alpha_{HCM}$	H-M
QM	[MoPy]	100	2,334	[MoPy]	102	2,382
	[MoR]	100	2,336	[MoR]	99	2,310
	[WR]	101	2,368	[WR]	99	2,340
	[ReR]	103	2,375	[ReR]	103	2,378
	[TaR]	89	2,197	[TaR]	83	2,104
QM/MM	[MoPy]	92	2,382	[MoPy]	99	2,352
	[MoR]	97	2,287	[MoR]	91	2,197
	[WR]	99	2,331	[WR]	93	2,249
	[ReR]	100	2,344	[ReR]	105	2,423
	[TaR]	84	2,107	[TaR]	82	2,092

TABLE 3.5 – Paramètres géométriques caractéristiques de l'interaction  $\alpha$ -agostique pour les *systèmes réels* moléculaires et greffés (QM et QM/MM) (distances H-M en Å et angles  $\alpha_{HCM}$  en °).

Pour un niveau de modélisation QM, les angles  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$  sont peu influencés par le fait que le complexe soit greffé sur la surface de silice pour [MoPy], [MoR], [WR] et [ReR]. Cet angle est d'environ  $100^\circ$  pour ces quatre complexes. Au contraire, le complexe [TaR] greffé sur la silice a un angle de  $83^\circ$ , qui a diminué de  $6^\circ$  par rapport à son analogue moléculaire ( $89^\circ$ ).

Pour un niveau de modélisation QM/MM, les angles  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$  et distances H-M changent entre les systèmes moléculaires et supportés. L'angle  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$  des complexes [MoR] et [WR] a diminué de  $6^\circ$  lorsqu'ils sont greffés sur silice. Ces angles pour les complexes [MoR] et [WR] sont respectivement de  $91^\circ$  et  $93^\circ$  en présence de la silice, représentant une forte interaction  $\alpha$ -agostique. Le complexe [ReR] a un comportement inverse lorsqu'il est greffé, à savoir une augmentation de  $5^\circ$  de l'angle  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{Re}}$ . Contrairement aux complexes qui lui sont isolobaux ([MoR] et [WR]), l'interaction  $\alpha$ -agostique est moins forte sur surface pour le système de rhénium. Le complexe moléculaire de [TaR] est déjà en présence d'une forte interaction agostique caractérisée par un angle de  $84^\circ$ , qui en présence de la surface de silice est de  $82^\circ$ .

La surface de silice semble accentuer l'interaction agostique, et particulièrement pour le com-

plexe [TaR]. Ce complexe [TaR] est le complexe le plus insaturé de la série  $d^0$  de complexes alkyldènes (formellement un complexe à 10 électrons). L'interaction  $\alpha$ -agostique permet donc de stabiliser le centre métallique. Cette interaction a été supposée à partir de la constante de couplage  $J_{C-H}$  de l'alkylidène déterminée à 80 Hz (160 Hz pour un système en l'absence d'interaction agostique) [41, 10]. Par ailleurs, il a également été observé par EXAFS une interaction du métal Ta avec un pont siloxane de la silice, qui permet également de stabiliser le centre métallique [41]. Au final ces deux interactions pourraient conduire à un complexe supporté [TaR] à 14 électrons, plus stable que son analogue moléculaire.

Cependant, il est possible que la représentation de la silice par un champ de force dans une approche QM/MM conduit à des structures artéfactuelles et par conséquent à des déformations des angles  $H - \widehat{C} = M$  trop prononcées. Il faut donc rester prudent sur ces résultats pour éviter une sur-interprétation.

**Conclusion** L'effet de la surface de silice amorphe n'a pas d'influence sur la sphère de coordination, excepté sur la liaison M-O, et n'engendre pas de déformation de la géométrie pseudo-tétraédrique du complexe. Néanmoins, diverses interactions ligands (imido et alkyle)-surface peuvent apparaître au vu des angles  $O - \widehat{M} - L$ . Ces interactions ligands-surface ne sont pas l'objet de ce chapitre et nécessitent d'explorer plus en détails les diverses structures possibles du complexe autour du pied d'attache à la silice (étude conformationnelle). Ainsi, l'effet de l'environnement du bras de greffage, composé de défauts (cycles contraints, oxygènes pendants, ...), sur la structure du complexe serait analysé. Par ailleurs, la surface a tendance à accentuer l'interaction agostique, plus particulièrement pour le complexe [TaR].

Pour vérifier le champ de force et plus particulièrement les paramètres utilisés pour la silice, l'étude du complexe de rhénium greffé sur deux modèles de silice (amorphe et cristobalite) va être réalisée en comparant les calculs DFT [6] et les méthodes QM/MM.

#### 3.5.3.4 Comparaison entre deux niveaux de théorie : QM/MM et calculs périodiques DFT (complexe [ReR] greffé sur la cristobalite)

Solans-Monfort et collaborateurs ont étudié le complexe [ReR] greffé sur des modèles périodiques (cristobalite et edingtonite) par des calculs DFT. Dans cette étude, le modèle de silice a une faible incidence sur les propriétés structurales du complexe [6]. Nous avons choisi de reprendre ce modèle périodique (cristobalite) pour comparer les structures d'équilibre de ces calculs DFT (référence) et de la méthode QM/MM choisie pour cette étude. La table 3.6 regroupe les caractéristiques géométriques du complexe [ReR] *simplifié* greffé sur ces deux modèles (cristobalite et amorphe) obtenus par des calculs QM/MM (la référence est notée DFT).

Comme nous l'avons déjà mentionné, la sphère de coordination du métal n'est pas modifiée par une approche QM/MM, au vu des distances similaires sur le modèle de cristobalite. Les angles  $\alpha_{EReC}$  et  $\alpha_{HCRe}$  sont également identiques entre les deux méthodes : la face du

[ReR] simplifié		M-E	M-C	M-R'	M-O	$\alpha_{EMC}$	$\alpha_{MOSi}$	$\alpha_{HCM}$
Cristobalite	DFT	1,746	1,883		1,946	100	174	106
	QM/MM	1,715	1,859	2,134	2,040	99	160	106
Amorphe	QM/MM	1,721	1,869	2,117	2,099	95	169	107

TABLE 3.6 – Paramètres structuraux du *complexe simplifié* de rhénium greffé sur un modèle de cristobalite et sur un modèle de silice amorphe par les méthodes QM/MM et DFT ([6] Figure 3 syn-C<sub>110</sub>-1q).

tétraèdre alkylidyne-Re-alkylidène n'est donc pas déformée et l'interaction  $\alpha$ -agostique reste inchangée.

Par ailleurs, le complexe [ReR] se rapproche de la surface de cristobalite avec l'approche QM/MM, au vu d'un angle  $\alpha_{ReOSi}$  de 160° plus petit que celui de référence (174°). Ce rapprochement complexe-cristobalite est peut-être la conséquence des effets de dispersion, pris en compte par la méthode QM/MM via le champ de force. Cette diminution de l'angle  $\alpha_{ReOSi}$  peut également être un effet de la surface, puisqu'il a été observé une différence de cet angle entre deux polymorphes de la silice (edingtonite : 157° et cristobalite : 173°) [6]. Cette remarque se confirme sur le modèle de silice amorphe, puisque l'angle  $\widehat{\text{Re}-\text{O}-\text{Si}}$  est de 169° supérieur à celui obtenu en présence de la cristobalite (160°) avec le même niveau de théorie (QM/MM). On note également un allongement de la distance Re-O avec l'approche QM/MM. Les paramètres du champ de force pour la silice semblent cohérents au vu des propriétés structurales proches entre deux niveaux de théorie : DFT et QM/MM.

### 3.6 Conclusion générale

Les structures d'équilibre obtenues par des méthodes hybrides QM/MM sont en bon accord avec celles obtenues par des méthodes quantiques (DFT) et les données expérimentales EX-AFS. De ce fait, la méthode QM/MM et le champ de force utilisé semblent être des choix pertinents pour représenter les complexes supportés dans le but de simuler leur comportement dynamique. De plus, cette méthode hybride permet de rendre compte de possibles interactions non covalentes complexe-silice. Néanmoins, cette étude est limitée car elle n'a pas pris en compte différents modèles de silice, mais uniquement une seule structure de la surface. L'environnement du pied de greffage et les diverses conformations possibles n'ont également pas été exploités dans cette étude et pourraient être envisagés, dans l'hypothèse où certains sites de la surface seraient sujets à des interactions non covalentes avec le complexe. L'objectif de ce travail de thèse n'est pas l'étude de structures d'équilibre mais de mettre en place une stratégie pour simuler le comportement dynamique des complexes alkylidènes.

## Chapitre 4

# Dynamique des complexes alkylidènes : étude théorique

*Dans ce dernier chapitre, nous allons simuler le comportement dynamique de ces différents catalyseurs supportés à l'aide de la dynamique moléculaire ab initio couplée à une méthode QM/MM. Les réponses RMN associées à ces simulations seront prédites et comparées à des mesures expérimentales de RMN du solide. Nous avons choisi de déterminer l'anisotropie du déplacement chimique, CSA, qui peut informer sur la dynamique des systèmes greffés. Les valeurs calculées du CSA étant relativement en bon accord avec les valeurs expérimentales, nous essayerons d'analyser la nature de la dynamique de ces espèces greffés sur silice.*

### 4.1 Introduction

#### 4.1.1 Dynamique de complexes alkylidènes supportés sur silice

La dynamique d'une série de complexes organométalliques mono greffés sur une surface de silice amorphe a été étudiée expérimentalement à l'aide de la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide et de calculs théoriques [10]. Contrairement à ce qui se passe en solution, ces systèmes mono greffés sur un support ont un mouvement limité et ne peuvent pas s'orienter dans toutes les directions de l'espace. La RMN du solide est une méthode spectroscopique qui s'intéresse aux propriétés magnétiques des noyaux de spin non nul et permet d'obtenir des informations structurales ou dynamiques sur les systèmes étudiés. Dans notre cas, les couplages dipolaires résiduels (RCD) et l'anisotropie du déplacement chimique (CSA) donnent des informations sur la dynamique de ces catalyseurs hétérogènes. En solution, les RCD et le CSA sont invisibles, puisque les molécules prennent toutes les orientations dans l'espace. Les couplages dipolaires résiduels ne seront pas abordés dans cette étude théorique, seule l'anisotropie du déplacement chimique du carbone  $^{13}\text{C}$  du groupe alkylidène, fonction commune à tous ces complexes, sera utilisée pour comparer les divers systèmes.

Pour obtenir l'information sur la dynamique du complexe supporté, il est nécessaire de connaître la valeur du CSA lorsque le système est immobile sur la surface. En principe, il faudrait mesurer le CSA au zéro absolu. En pratique, il est difficile de descendre la température suffisamment pour pouvoir même estimer ou extrapoler la valeur statique limite. En effet, le temps de mesure long, nécessité par la faible sensibilité des espèces supportées, est très difficilement compatible avec le maintien d'une température très basse. De ce fait, la valeur limite du CSA statique, correspondant au système immobile, a été obtenue par des calculs théoriques DFT sur la structure d'équilibre. Cette approche est raisonnable car les valeurs relatives calculées des déplacements chimiques isotropes de tous les noyaux carbone ( $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$  de tous les systèmes étudiés) sont en bon accord avec les données expérimentales. La comparaison entre le CSA statique calculé et le CSA expérimental permet donc d'obtenir de l'information sur la dynamique de cette série de catalyseurs, approche inspirée de travaux précédents [227]. Cette approche a permis d'identifier des différences de dynamique grâce au rapport  $\Delta$  ( $\Delta = CSA_{exp}/CSA_{théorique}$ ). En effet, si ce rapport est proche de 1 alors le système est plutôt rigide et peu dynamique, a contrario si ce rapport est proche de 0 alors le système est plutôt dynamique.

Les mesures révèlent des comportements dynamiques différents pour chacun de ces complexes alkylidènes. Elles sont compatibles avec des mouvements de libration limités de nature différente dans les systèmes étudiés. Deux régimes ont été identifiés. Les complexes du molybdène ([MoR] et [MoPy]) ont des fortes restrictions dans les librations alors que l'amplitude des mouvements est plus forte pour les complexes de tungstène [WR], de rhénium [ReR] et de tantale [TaR]. Les mesures expérimentales proposent donc que les complexes du molybdène sont plutôt immobiles alors que ceux du tungstène, rhénium et tantale sont mobiles, le complexe [WR] étant un peu moins mobile que les deux autres. La figure 4.1 représente une échelle de ces comportements : les systèmes rigides avec un CSA de l'ordre de 300 ppm vers les systèmes mobiles où le CSA est proche de 150 ppm.

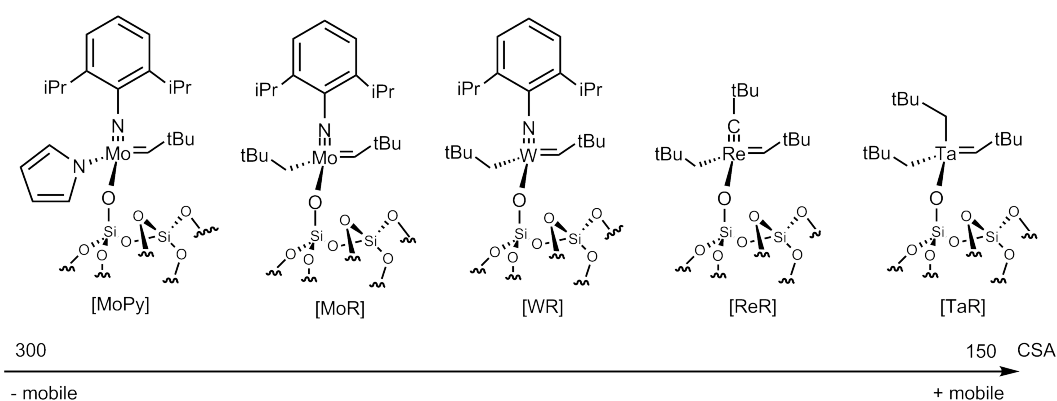


FIGURE 4.1 – Échelle de dynamique d'après l'étude comparative des CSA expérimentaux et statiques calculées en DFT.

L'analyse des comportements dynamiques obtenue à partir des couplages dipolaires résiduels conduit à des conclusions analogues. Ces différences de comportements ont donné lieu aux

interprétations suivantes :

- le CSA mesuré est toujours inférieur au CSA estimé pour le système immobile, ce qui est cohérent avec une diminution de ce dernier due à une moyenne d’environnements différents de l’alkylidène. Des mouvements de librations (rotations, vibrations) impliquant le complexe greffé sont très probablement responsables de ces moyennes. Il est à noter que l’alkylidène est un indicateur pertinent de ces mouvements en raison de l’asymétrie intrinsèque du tenseur de déplacement chimique associé à cette fonction chimique. Il est malheureusement le seul groupe sur lequel cette étude peut être faite car les carbones  $sp^3$  ont un CSA très faible (environnement quasi sphérique).
- la rigidité des complexes du molybdène serait la conséquence de mouvements restreints. Ces systèmes les moins mobiles possèdent des ligands aromatiques, ce qui peut indiquer que la mobilité est liée à la nature des ligands. Cependant, la présence d’un ligand imido aryle ne suffit pas puisque le complexe [WR], isoélectronique et isostructural de [MoR], est plus mobile que son analogue de molybdène. Les complexes rigides sont ceux qui ont des métaux 4d (Mo), et les complexes possédant des métaux 5d sont plus mobiles. Les raisons de ces différences de comportement en fonction de la nature 4d/5d du métal (Mo *versus* W) n’est pas claire.

Cette étude couplant théorie-expérience a mis en évidence la dynamique de ces complexes supportés, visible au temps de relaxation de la RMN. De plus, elle a permis de démontrer que ces complexes porteurs de fonctions chimiques analogues, n’ont pas le même comportement sur la surface de silice amorphe. L’étude théorique de cette dynamique est donc incontournable pour une meilleure compréhension de la nature des mouvements et leurs conséquences sur la réponse RMN.

Pour réaliser cette étude théorique, il est indispensable de faire un bref état des lieux des études de dynamique existantes sur des systèmes d’intérêt chimique ou biologique. De nombreuses études ayant été entreprises dans le domaine de la biologie, nous commencerons par présenter ce domaine.

## 4.1.2 État des lieux des études théoriques sur le comportement dynamique de systèmes

### 4.1.2.1 Domaine de la biologie

**La RMN du solide sur les systèmes d’intérêt biologique** La RMN du solide est un outil d’analyse très employée dans le domaine de la biologie pour déterminer la structure d’une macromolécule (peptide, protéine, ...). En effet, cette méthode de caractérisation peut permettre de remonter à des informations structurales et est donc particulièrement utiles lorsque le système ne peut être cristallisé et étudié par diffraction des rayons-X. De plus, elle offre la possibilité de déterminer la dynamique et les mouvements moléculaires de ces macromolécules [228]. Dans la suite, nous allons nous intéresser à la dynamique de membranes

biologiques (protéines membranaires) mesurée par la RMN du solide et étudiée par des outils théoriques.

De manière simple, une membrane biologique peut être composée de lipides, de protéines ou de sucres et sépare ses organites (composés à l'intérieur de la membrane) de son environnement extérieur [229]. Les quelques exemples issus de la littérature traitent de la structure et l'orientation de protéines membranaires en RMN du solide. Les protéines sont « emprisonnées » dans une matrice (membrane), comme une bicouche ou une bicelle (auto-assemblage de lipides). L'orientation de la membrane est connue au cours de l'analyse RMN, permettant ainsi de s'intéresser à la structure, l'orientation et la dynamique de la protéine « emprisonnée » [230, 231]. La connaissance de l'orientation et la dynamique de la protéine permet ainsi de mieux comprendre son fonctionnement dans une membrane biologique.

**La difficulté de calculer les paramètres RMN sur des macromolécules** D'un point de vue théorique, la dynamique moléculaire classique avec des champs de force adaptés (AMBER, CHARMM, etc) est une méthode de choix pour l'étude conformationnelle de systèmes biologiques. À l'inverse, les paramètres RMN (blindage, ...) font appel à des méthodes quantiques non applicables à des macromolécules, car limitées par leur taille. Il est raisonnable de ne pas prendre en compte l'effet de tous les atomes sur le blindage de l'atome d'intérêt, puisque le blindage est une propriété locale. Sur ce principe, une approche développée par Dios et collaborateurs sépare le calcul du blindage en deux contributions : une contribution de courte portée évaluée par une méthode quantique (contient l'effet électronique environnant le noyau) et une contribution de longue portée (effet électrostatique des autres atomes) [232]. Une deuxième approche possible est de calculer les réponses RMN sur un système modèle raisonnable, réduisant ainsi la taille de la macromolécule.

**Les études théoriques et les limitations de compréhension de la dynamique des systèmes** Sur le principe de système modèle, plusieurs études théoriques ont été réalisées sur des systèmes biologiques pour calculer les paramètres RMN, en général les déplacements chimiques. Par exemple, le déplacement chimique de la gramicidine dans une bicouche phospholipidique a été déterminé à partir de structures d'une dynamique moléculaire [233]. Ce déplacement chimique est une moyenne du déplacement chimique instantané, calculé sur chaque structure, en bon accord avec les données expérimentales. Sur ce même principe, l'anisotropie du déplacement chimique (CSA) d'une protéine (ubiquitine) a été calculée en DFT sur un système modèle pour différentes structures obtenues à partir d'une dynamique moléculaire [234]. Dans ce cas, le système modèle est en présence de son environnement, représenté par des charges ponctuelles (interaction électrostatique). De la même manière, une étude sur un peptide a permis d'évaluer le CSA moyen en couplant dynamique moléculaire et des méthodes ONIOM pour représenter le système modèle et son environnement [235, 236, 237]. Dans cette dernière analyse, il apparaît que les paramètres structuraux et notamment les liaisons hydrogènes doivent être correctement pris en compte pour reproduire les propriétés magnétiques des noyaux. Il peut donc être difficile d'intégrer correctement tous les paramètres structuraux

et d'environnement pour reproduire les déplacements chimiques, en particulier le CSA, pour des systèmes de grande taille.

La détermination théorique des paramètres RMN, et plus particulièrement le CSA, a été mise en place sur des systèmes biologiques en couplant la dynamique moléculaire et les méthodes de chimie quantique.

#### 4.1.2.2 Domaine de la chimie

La RMN du solide est également employée pour des systèmes chimiques, plus particulièrement en chimie supramoléculaire. L'étude de molécules organiques au sein de clathrates (auto-assemblage de molécules d'eau par des liaisons hydrogène) a été réalisée en RMN du solide et combinée à une étude théorique, pour comprendre la dynamique de l'ensemble des molécules encapsulées dans cette cage [238, 239, 240]. Le CSA a été calculé en utilisant un ensemble de structures, issue d'une dynamique moléculaire, et sans tenir compte de l'effet de la cage encapsulante. Les auteurs considèrent que seule l'orientation des molécules compte pour évaluer le CSA et n'ont pas cherché à établir de relation entre la nature de la dynamique et sa valeur.

La dynamique de molécules organiques (benzène, acide benzoïque) [241, 242] ou de liposomes [243] dans les pores d'une silice mésoporeuse a également été analysée par RMN du solide, afin d'observer d'éventuels phénomènes de diffusion. Seuls les travaux sur les liposomes ont combiné l'approche expérimentale aux calculs théoriques. L'interface liposome-silice a été modélisée par des calculs DFT. Les structures d'équilibre ont permis de démontrer le rôle de l'eau dans la stabilisation des liposomes à cette interface en s'appuyant sur les paramètres RMN.

En chimie, la RMN du solide est employée pour décrire l'interface organique-inorganique en chimie supramoléculaire ou pour décrire la diffusion de molécules dans des systèmes poreux. À notre connaissance, aucune étude théorique ne s'est encore intéressée à la dynamique de systèmes greffés sur support. Nous avons donc mis en place une méthodologie couplant la dynamique moléculaire à des calculs quantiques.

#### 4.1.3 Déroulement de ce chapitre

La modélisation du support et des complexes organométalliques supportés a été abordée dans les chapitres précédents. Ce chapitre aborde la détermination théorique des paramètres RMN couplée à la dynamique moléculaire *ab initio* et se décompose en deux études : « statique » et « dynamique ».

L'étude statique est consacrée aux résultats théoriques pour les propriétés RMN des complexes moléculaires. Tout d'abord, les concepts généraux de la RMN et plus particulièrement le déplacement chimique (et l'anisotropie du déplacement chimique) sont présentés. La prise en compte des effets relativistes est également exposée pour déterminer le déplacement chimique d'atomes en position  $\alpha$  d'un métal de transition, ce qui est le cas du carbone du ligand alkylidène des complexes étudiés. Les techniques expérimentales en RMN du solide sont



brèvement présentées à la fin de cette partie abordant les outils théoriques. Ensuite, les résultats sont exposés d'un point de vue « statique » (c'est-à-dire pour les structures d'équilibre) en prenant en compte le couplage spin-orbite dans les calculs du déplacement chimique des carbones des ligands alkyle, alkylidène et alkyldyne de la série de complexes alkylidènes.

La deuxième partie de ce chapitre développe les résultats de l'étude dynamique de la série de complexes alkylidènes. Les méthodes pour calculer les paramètres RMN en présence d'un solide et l'influence de l'environnement sur les propriétés magnétiques des noyaux sont abordées et permettent d'établir la « stratégie » pour estimer le CSA des catalyseurs greffés sur silice. Pour cela, la dynamique moléculaire *ab initio* est présentée, ainsi que la procédure pour calculer le CSA. Les résultats RMN de cette étude dynamique sont exposés en détails pour les systèmes simplifiés : tout d'abord pour les complexes moléculaires, puis pour les systèmes supportés. Les différences sur les paramètres géométriques des complexes au cours de la trajectoire sont discutées afin de mettre en avant quels sont les types de mouvement ayant des conséquences directes sur le CSA. La prise en compte des ligands réels et le temps de simulation sont des paramètres également discutés au cours de cette présentation de résultats. Enfin, l'interprétation des résultats est développée afin d'apporter des éléments de réponse sur la différence de comportement de cette série de complexes alkylidènes.

## 4.2 Étude statique

### 4.2.1 La RMN : concept, théorie et méthodologies

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une méthode spectroscopique qui s'intéresse aux propriétés magnétiques des noyaux. Cette méthode analytique permet de caractériser la structure d'une molécule, par des signatures spécifiques des atomes et par des constantes de couplage pour distinguer les atomes voisins. Les premières mesures par résonance magnétique nucléaire ont été réalisées indépendamment par Bloch et Purcell en 1946 [244, 245], travaux pour lesquels ils ont reçu le prix Nobel de physique en 1952. La notion fondamentale de déplacement chimique date de 1950 lorsque Dickinson et Proctor ont remarqué que le signal RMN dépend de la fonction chimique du composé [246, 247]. Ramsey a donné une explication à ce phénomène : le champ magnétique est légèrement modifié par le mouvement des électrons, ce qui se traduit par un déplacement chimique pour chaque atome caractéristiques de sa nature et de son environnement [248]. De nombreuses avancées depuis la découverte de la RMN ont permis d'améliorer cette technique et de comprendre les phénomènes qui en résultent.

#### 4.2.1.1 Concept

En RMN, un noyau soumis au champ magnétique extérieur  $\vec{B}_0$  est observable si son moment cinétique, ou spin, nucléaire  $\vec{I}$  est non nul. Au spin nucléaire non nul est associé un nombre quantique de spin  $I$ , caractéristique d'un nombre impair de protons ou de neutrons (pour

un noyau avec un nombre pair de protons et de neutrons  $I = 0$ ). Le nombre quantique magnétique de spin  $m_I$ , peut prendre les  $(2I + 1)$  valeurs allant de  $-I$  à  $I$  par pas de 1  $m_I = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$ . Seuls les atomes à nombre impair de nucléons possèdent des propriétés magnétiques, en d'autres termes un moment magnétique  $\vec{\mu}$  intrinsèque. Ce moment magnétique  $\vec{\mu}$  est colinéaire au moment cinétique nucléaire  $\vec{I}$  défini par la relation :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (4.1)$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique de spin, caractéristique de chaque isotope.

L'énergie d'interaction entre le noyau et le champ extérieur s'écrit ainsi :

$$E = -\vec{\mu} \mathbf{B}_0 = -\gamma \hbar m_I B_0 \quad (4.2)$$

Pour un noyau de spin  $I = \frac{1}{2}$  (comme  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), les deux orientations du spin possibles sont parallèle à  $\vec{B}_0$  ( $m_I = +1/2$  correspondant au niveau d'énergie le plus bas) ou antiparallèle ( $m_I = -1/2$  niveau d'énergie le plus haut) (figure 4.2).

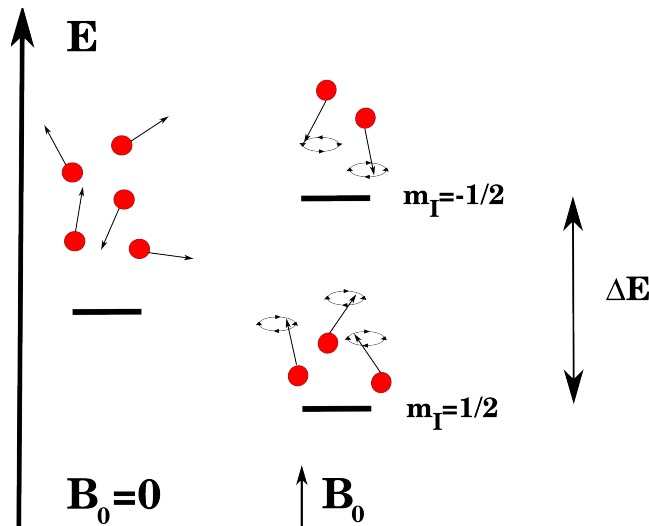


FIGURE 4.2 – Représentation des niveaux Zeeman sous l'influence d'un champ magnétique  $B_0$ .

La différence d'énergie entre ces deux niveaux distincts est proportionnelle au champ extérieur  $B_0$  telle que :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \gamma \hbar B_0 \quad (4.3)$$

La transition entre ces deux niveaux d'énergie est possible par interaction avec une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$  telle que :

$$h\nu = \Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (4.4)$$

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (4.5)$$

La fréquence  $\nu$  qui correspond à  $\Delta E$  est appelée la fréquence de Larmor et pour des transitions entre niveaux d'énergie pour des spins nucléaires, cette fréquence appartient au domaine des radio-fréquences (champ RF).

La différence de population entre ces deux états à une température donnée peut être estimée par une loi de Boltzmann ( $\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$ ). Pour les états de spin nucléaires, la différence  $\Delta E$  est très faible. À titre d'exemple, pour un noyau d'hydrogène  $^1\text{H}$  étudié sous un champ  $B_0$  de 1,4 Tesla, la fréquence de Larmor est de 60 MHz et à température ambiante, le rapport de la population entre les deux niveaux  $m_I = +1/2$ ,  $m_I = -1/2$  est de 1,000006. Au vu de cet infime excès de population, la transition entre les deux niveaux nécessite une méthode de détection très sensible. En pratique, un champ radiofréquence (RF) perpendiculaire au champ  $B_0$  permet « d'inverser » les populations des niveaux ; le champ RF est ensuite interrompu permettant à la population de se relaxer vers son état d'équilibre. Cette phase de relaxation est le moment où le signal est enregistré et permet d'obtenir le spectre RMN.

#### 4.2.1.2 L'hamiltonien de spin nucléaire $H_{nuc}$

Le concept général a été exposé en définissant le spin nucléaire et les principes généraux de cette spectroscopie gouvernée par un champ magnétique externe  $B_0$ . Cependant, les propriétés magnétiques des noyaux sont également influencées par d'autres effets externes et locaux :

- les noyaux voisins : interaction directe des spins nucléaires entre noyaux voisins (couplage dipolaire D) ou indirecte via la distribution électronique (couplage scalaire J) ;
- l'environnement électronique du noyau : interaction magnétique indirecte entre le champ magnétique externe et le noyau via la densité électronique (déplacement chimique CS) ou interaction électrique entre les noyaux uniquement de spin  $I > 1/2$  avec le champ électrique environnement (interaction quadripolaire Q).

L'hamiltonien de spin nucléaire  $\hat{H}_{nuc}$  décrit ces différentes interactions du noyau par rapport au champ externe et par rapport à son environnement local, comme la somme des différents hamiltoniens correspondant à l'effet Zeeman  $\hat{H}_{Zeeman}$ , aux couplages dipolaires  $\hat{H}_D$  et scalaires  $\hat{H}_J$ , au déplacement chimique  $\hat{H}_{CS}$  et à l'interaction quadripolaire  $\hat{H}_Q$  :

$$\hat{H}_{nuc} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_D + \hat{H}_J + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_Q \quad (4.6)$$

En RMN du solide, les interactions prédominantes sont les interactions Zeeman et quadripolaire, détectées dans une plus grande gamme de fréquences ( $\nu = 10^6 - 10^9$  Hz), suivi des interactions de déplacement chimique et de couplage dipolaire ( $\nu = 10^4$  Hz) et des interactions de couplage scalaire ( $\nu = 10^2$  Hz). Dans notre étude, les noyaux d'intérêt sont les carbones  $^{13}\text{C}$ , de spin  $I = \frac{1}{2}$ . Les interactions quadripolaires ne concernent que les noyaux de spin  $I \geq 1$ , elles ne sont donc pas abordées par la suite. De la même manière, le cou-

plage dipolaire est une interaction dominante dans le cas de noyaux avec un grand rapport gyromagnétique  $\gamma$  comme dans le cas de l'hydrogène  $^1\text{H}$ , qui a un rapport gyromagnétique  $\gamma$  quatre fois plus élevé que celui du carbone  $^{13}\text{C}$ . Les couplages dipolaires et scalaires ne sont également pas développés dans la suite. Nous allons d'abord décrire les interactions Zeeman, qui sont dominantes en RMN. Puis, nous concentrons nos propos sur la grandeur d'intérêt de notre étude : le déplacement chimique et plus particulièrement l'anisotropie du déplacement chimique (CSA) via la description de l'hamiltonien correspondant et les outils théoriques mis en place pour sa détermination.

#### 4.2.1.3 Effet Zeeman

Comme il a été déjà énoncé, le moment magnétique  $\mu$  d'un noyau est relié à son spin  $I$  (équation (4.1)), associé au nombre magnétique de spin  $m_I$ . Dans un champ magnétique extérieur  $B_0$ , les  $(2I + 1)$  états ne sont plus dégénérés, conséquence de l'interaction de  $\mu$  et du champ  $B_0$ , et traduit l'effet Zeeman. L'hamiltonien Zeeman est défini pour un champ magnétique orienté suivant l'axe  $z$ , selon :

$$\hat{H}_{Zeeman} = -\gamma\hbar\hat{I}_z B_0 = -\gamma\hbar\hat{I}_z \frac{\nu}{2\pi\gamma} = -h\nu\hat{I}_z \quad (4.7)$$

L'hamiltonien prend en compte le moment cinétique de spin et la fréquence de Larmor  $\nu$ .

#### 4.2.1.4 Déplacement chimique

**Définition des différents paramètres associés (convention d'Haerberlen)** Le déplacement chimique traduit l'interaction entre le champ magnétique externe  $B_0$  et le spin nucléaire en prenant en compte la distribution électronique du noyau. En effet, le mouvement des électrons autour du noyau induit un champ magnétique local  $B_{ind}$  en présence du champ magnétique  $B_0$ . Ce champ local est le phénomène d'écrantage, de *blindage*, des électrons sur le noyau :

$$\mathbf{B}_{ind} = -\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B}_0 \quad (4.8)$$

où  $\boldsymbol{\sigma}$  est un tenseur de rang 2, également appelé tenseur de blindage. Ce tenseur  $\boldsymbol{\sigma}$  est une représentation vectorielle liée à l'anisotropie de la distribution électronique autour des noyaux. L'hamiltonien du déplacement chimique  $\hat{H}_{CS}$  est directement relié à l'hamiltonien Zeeman en prenant en compte ce tenseur  $\boldsymbol{\sigma}$  :

$$\hat{H}_{CS} = \gamma\hbar\boldsymbol{\sigma}\hat{I}_z\mathbf{B}_0 \quad (4.9)$$

Le tenseur du blindage chimique  $\boldsymbol{\sigma}$  se définit par une matrice en coordonnées cartésiennes dans le repère du laboratoire L (c'est-à-dire du champ externe  $B_0$ ) :

$$\boldsymbol{\sigma}^L = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

La diagonalisation de cette matrice  $\boldsymbol{\sigma}^L$  conduit à un jeu de valeurs propres et de vecteurs propres. Ces vecteurs propres définissent le repère propre du tenseur (RP) dans lequel le tenseur  $\boldsymbol{\sigma}^{RP}$  possède trois composantes principales  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  et  $\sigma_{33}$  et est diagonal :

$$\boldsymbol{\sigma}^{RP} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Selon la convention d'Haerberlen [249], les composantes principales du tenseur  $\boldsymbol{\sigma}^{RP}$  sont classées selon l'ordre :

$$|\sigma_{11} - \sigma_{iso}| > |\sigma_{22} - \sigma_{iso}| > |\sigma_{33} - \sigma_{iso}| \quad (4.12)$$

où  $\sigma_{iso}$  est le blindage isotrope relié à la trace du tenseur  $\boldsymbol{\sigma}^{RP}$  :

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (4.13)$$

Le blindage isotrope est le seul observable dans le cas de la RMN en solution.

Le paramètre d'anisotropie  $\sigma_{aniso}$  se définit comme la différence entre la composante principale  $\sigma_{11}$  la plus éloignée de la valeur isotrope :

$$\sigma_{aniso} = (\sigma_{11} - \sigma_{iso}) \quad (4.14)$$

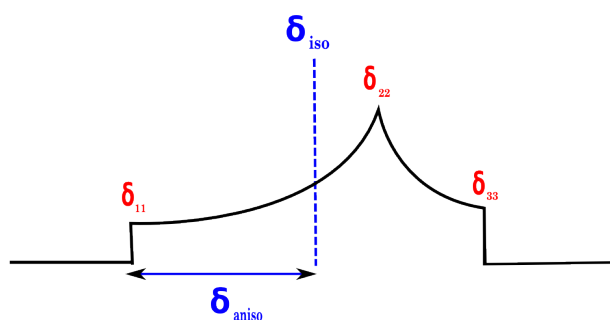


FIGURE 4.3 – Schéma illustrant un spectre obtenu en RMN du solide sur lequel les composantes principales, les déplacements chimiques isotrope et anisotrope sont représentés suivant la convention d'Haerberlen.

Le paramètre d'asymétrie  $\eta$  ( $0 \leq \eta \leq 1$ ) est également défini comme le rapport de la différence des composantes les moins éloignées de la valeur  $\sigma_{iso}$  sur le paramètre d'anisotropie :

$$\eta = \frac{\sigma_{33} - \sigma_{22}}{\sigma_{aniso}} \quad (4.15)$$

Il est plutôt d'usage de parler de déplacement chimique  $\delta$ , différence entre le blindage  $\sigma$  par rapport à une référence  $\sigma_{REF}$ , généralement le tétraméthylsilane (TMS) :

$$\delta = \frac{\sigma_{REF} - \sigma}{1 - \sigma_{REF}} \simeq \sigma_{REF} - \sigma \quad (4.16)$$

En RMN du solide, les composantes principales du tenseur sont extraites sur le spectre composé d'une large bande. Le spectre RMN, présenté sur la figure 4.3, représente les différents paramètres énoncés ci-dessus suivant la convention d'Haeberlen.

Le tenseur de blindage se représente généralement sous la forme d'un ellipsoïde dont la forme est définie par les composantes principales (figure 4.4). Il est possible de passer du repère propre RP au repère du laboratoire L par des angles d'Euler ( $\alpha_0$  et  $\beta_0$ ) et de définir la composante principale du tenseur  $\sigma_{zz}$  dans le repère du laboratoire comme :

$$\sigma_{ZZ} = \sigma_{11} \cos^2 \alpha_0 \sin^2 \beta_0 + \sigma_{22} \sin^2 \alpha_0 \sin^2 \beta_0 + \sigma_{33} \cos^2 \beta_0 \quad (4.17)$$

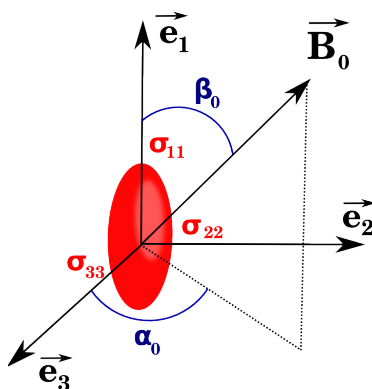


FIGURE 4.4 – Représentation du tenseur de blindage dans son repère propre  $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$  avec ses composantes principales  $(\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33})$  par rapport au repère du laboratoire  $(\vec{B}_0)$ .

**Le tenseur de blindage** Le calcul du tenseur de blindage à partir de la structure électronique implique de prendre en compte l'interaction avec le champ magnétique dans l'hamiltonien électronique et conduit au problème d'invariance de jauge. Le calcul théorique de ce tenseur a fait l'objet de nombreux développements au cours de ces dernières années [250, 251]. L'augmentation des capacités informatiques, la résolution des problèmes d'invariance de jauge via différentes approximations et le développement des fonctionnelles d'échange-corrélation (DFT) ont permis la progression de ces développements. Ces différents points ne seront pas discutés dans la suite de ce paragraphe. Nous allons uniquement exposer les conséquences des effets relativistes sur les paramètres RMN dans une approche moléculaire et aborder brièvement la détermination des paramètres RMN dans le cas des systèmes périodiques.

**Calcul du tenseur de blindage** Le tenseur de blindage  $\sigma$  se définit comme la dérivée seconde de l'énergie totale  $E$  en fonction du champ magnétique  $B_0$  et du moment magnétique de spin  $\mu$  :

$$\sigma = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{B}_0 \partial \boldsymbol{\mu}} \right) \quad (4.18)$$

Le calcul du tenseur est dépendant de l'énergie électronique, et de sa précision suivant le niveau de théorie (DFT, ...). Les méthodes *ab initio* (CCSD, MP2, ...) permettent d'augmenter la précision sur le tenseur mais ne peuvent être utilisées pour des systèmes ayant plus de 50 atomes en raison du temps de calcul encore trop élevé. Les méthodes DFT forment une alternative intéressante et permettent d'obtenir un tenseur avec une précision raisonnable pour un plus grand nombre d'atomes ( $< 300$ ) avec un faible coût calculatoire [252]. Les premiers calculs du déplacement chimique ont été réalisés au cours des années 80 pour des molécules organiques et ont été possibles grâce aux diverses approximations développées pour inclure le champ magnétique externe  $B_0$  dans l'hamiltonien électronique [253, 254, 255].

**Effets relativistes** Les effets relativistes influencent les déplacements chimiques des atomes lourds (*heavy atom effect*) mais également les déplacements chimiques des atomes relativement légers liés à ces atomes lourds (*heavy atom induced effect*) [256]. Nous devons en tenir compte puisque nous nous intéressons aux déplacements chimiques d'atomes de carbones liés directement à des métaux 5d ou 4d.

Ces effets relativistes se décomposent en trois contributions : la correction masse-vitesse (augmentation de la masse des électrons en fonction de leur vitesse), la correction de Darwin (associée au mouvement des électrons autour de leur position moyenne) et le couplage spin-orbite. Les deux premières corrections font partie des effets relativistes scalaires. Nous nous intéressons uniquement au couplage spin-orbite qui est non négligeable pour les propriétés magnétiques des noyaux impliquant directement les métaux de transition ou indirectement (atomes liés) [257].

Le couplage spin-orbite est associé à une interaction entre le moment magnétique associé au spin de l'électron et le champ magnétique induit  $\mathbf{B}_{ind}$  par son moment cinétique orbital. La correction au déplacement chimique du noyau due à ce couplage ne serait pas directement causée par un blindage (ou déblindage) direct mais par une interaction de contact de Fermi du noyau avec l'électron, suggérée par Nakagawa [258]. L'interaction de contact de Fermi est une interaction isotrope à distance nulle entre le spin de l'électron et le spin du noyau de l'atome lourd.

Pour mieux comprendre le couplage spin-orbite, la figure 4.5 représente l'analogie entre le couplage spin-orbite (noyau-électron) et le couplage spin-spin (noyau-noyau). En présence du champ extérieur  $\mathbf{B}_0$ , le couplage spin-orbite sur l'élément lourd A induit une polarisation de spin. Cette polarisation de spin, c'est-à-dire l'alignement du spin suivant le champ magnétique  $B_0$ , interagit avec le noyau B par une interaction de contact de Fermi. Par conséquent, ce couplage spin-orbite implique les noyaux voisins du métal lourd, se manifestant par une

correction (positive ou négative) au déplacement chimique de ces noyaux en position  $\alpha$  du noyau lourd.

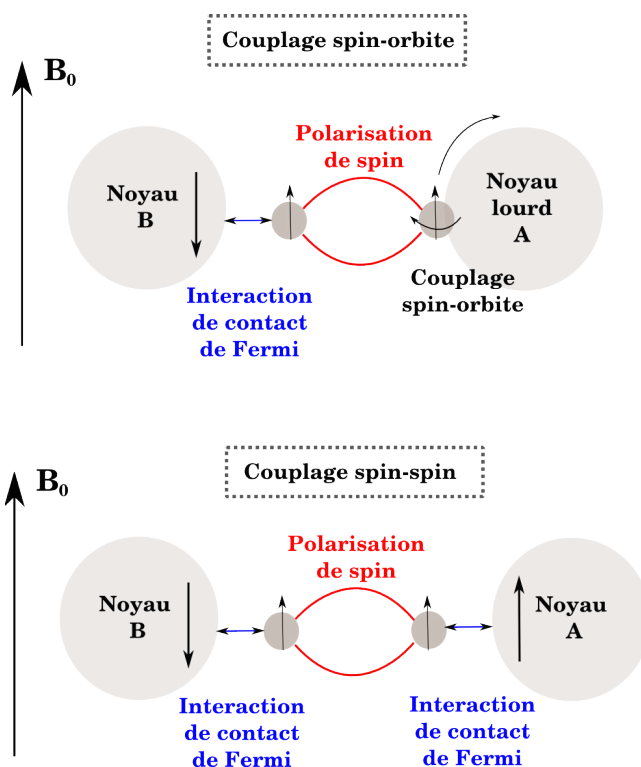


FIGURE 4.5 – Schématisation du couplage spin-orbite par analogie au couplage spin-spin [257].

Cette correction de spin-orbite dépend de différents facteurs, impliquant notamment les noyaux des atomes voisins (comme B) du noyau lourd A [257, 259] :

- l'implication des orbitales s de valence des noyaux voisins du noyau A contribue fortement à la correction de spin-orbite, c'est particulièrement le cas pour l'hydrogène ;
- le métal, son degré d'oxydation (la correction au déplacement chimique est important si le métal est à un haut degré d'oxydation), la géométrie du complexe, la nature des ligands.

Un récent article de Kaupp dédié à l'étude d'hydrure de métaux de transition a montré l'importance d'inclure la correction de spin-orbite pour le déplacement chimique de l'hydrogène  $^1\text{H}$  [259]. Cette correction de spin-orbite est très dépendante de la nature du métal, particulièrement 4d et 5d [260]. De manière générale, les contributions de blindage du spin-orbite (correction positive) sont corrélées avec les orbitales d occupées du métal via des interactions  $\pi$  métal-ligands ; le déblindage du spin-orbite serait lié aux interactions  $\sigma$  M-L [256].

En DFT, différentes approches ont été développées pour déterminer la correction au déplacement chimique associée au couplage spin-orbite [261, 262], elle peut, entre autres, être déterminée grâce à deux approximations : ZORA (*Zeroth Order Regular Approximation*) [263] et DKH (*Douglas-Kroll-Hess*) [264]. L'approximation ZORA a tendance à sous-estimer le couplage spin-orbite du blindage des atomes lourds, mais le blindage des protons est bien reproduit



[265].

La correction de spin-orbite influence sans aucun doute le CSA des carbones liés au métal, notamment le carbone du groupe alkylidène d'intérêt dans cette étude. En effet, il n'y a aucune raison que la correction soit la même pour toutes les composantes du tenseur. Nous essayerons de déterminer dans quelle mesure il faudra en tenir compte.

**Dans les systèmes périodiques** Diverses méthodes ont été développées pour réaliser les calculs des propriétés magnétiques dans les systèmes périodiques [266]. Les problèmes d'invariance de jauge sont à prendre en compte dans ces systèmes périodiques, comme dans les systèmes moléculaires. La méthode GIPAW (Gauge Including Projector Augmented Wave) a été développée récemment et est analogue à l'approximation GIAO (Gauge-Including Atomic Orbitals) dans les systèmes moléculaires. L'utilisation d'ondes planes comme fonctions de base combinées aux pseudo-potentiels, qui ont une faible influence sur les propriétés magnétiques du noyau, sont un bon compromis entre temps de calcul et précision.

**Paramètres influençant le tenseur de blindage** La structure électronique de l'atome influe sur les propriétés magnétiques du noyau, mais la structure moléculaire (géométrie, environnement, ...) peut également avoir des conséquences sur le blindage. Plus particulièrement, les distances, angles et angles dièdres sont des facteurs géométriques influant le blindage [267, 250]. Par exemple pour la molécule d'éthane, le CSA du carbone est affecté de 90% selon la conformation éclipsée ou décalée [268]. Des effets similaires sont retrouvés pour des systèmes biologiques (peptides, ...) [269]. L'anisotropie du déplacement chimique est également sensible aux effets stériques, comme dans le cas des carbones  $^{13}\text{C}$  de deux isomères syn et anti du butène [250]. Dans cet exemple, la composante principale du tenseur est de 27 ppm pour l'isomère anti et de 6 ppm pour l'isomère syn.

#### 4.2.1.5 La RMN du solide : techniques expérimentales

D'un point de vue expérimental, le spectre RMN conduit aux différents paramètres détaillés précédemment, telle que l'anisotropie du déplacement chimique. La spectroscopie RMN se déroule en deux phases : une phase de « mise au pas » des spins et une phase de relaxation durant laquelle le spectre est enregistré. En présence du champ magnétique  $B_0$ , les spins des noyaux précessent à leur fréquence de Larmor (alignement de tous les spins suivant la direction de  $B_0$  : « mise au pas »). Un champ RadioFréquence RF (perpendiculaire à  $B_0$ ) est ensuite appliqué permettant d'inverser les populations. La phase de relaxation permet aux populations de retrouver leurs états d'équilibre, lorsque le champ RF est interrompu. Durant cette phase de relaxation, le signal est enregistré (FID *Free Induction Decay*) et le spectre RMN est obtenu par transformée de Fourier.

En solution, la liberté de mouvement des molécules leur permet de se réorienter très rapidement par rapport au temps de la mesure RMN. Dans le solide, la réorientation n'est pas possible. Le couplage dipolaire (à travers l'espace), l'anisotropie du déplacement chimique et

l'interaction quadripolaire sont dépendants de l'orientation de la molécule et à l'origine de l'élargissement de raie (figure 4.6 (a)). Pour diminuer ces effets, la rotation à l'angle magique permet de moyenniser ces interactions.

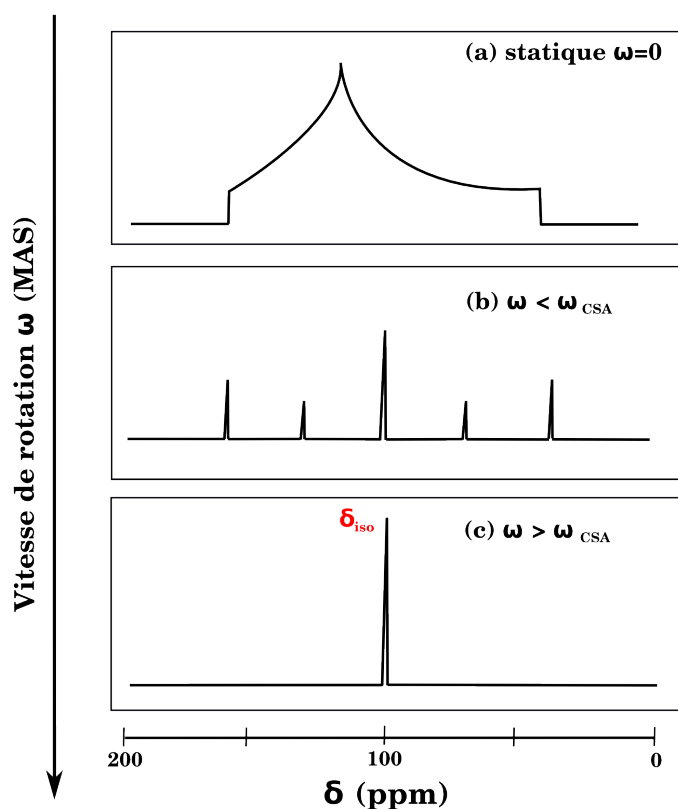


FIGURE 4.6 – Effet de la rotation à l'angle magique sur un spectre statique (a), avec une rotation inférieure à la gamme de fréquence du CSA (b), avec une rotation supérieure à la gamme de fréquence du CSA (c). Le seul pic qui apparaît sur (c) correspond au déplacement chimique isotrope.

**La rotation à l'angle magique (MAS *Magic Angle Spinning*)** La technique dite de rotation à l'angle magique consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe faisant par rapport à  $B_0$  un angle  $\theta$  de  $54,7^\circ$  (figure 4.7). Sans cette technique, le spectre statique est une large bande (figure 4.6 (a)). Lorsque la vitesse de rotation du rotor est faible (inférieure au domaine de fréquence du CSA), le spectre se décompose en plusieurs pics (séparés de la fréquence de rotation de l'échantillon) (figure 4.6 (b)). Si cette vitesse est élevée (supérieure au domaine de fréquence du CSA), le spectre est alors réduit à un seul pic fin correspondant à la valeur du déplacement chimique isotrope (figure 4.6 (c)). La condition nécessaire pour moyenniser, entre autres, l'anisotropie du déplacement chimique est donc la vitesse de rotation de l'échantillon.

**La polarisation croisée (CP)** L'objectif de la polarisation croisée est d'augmenter la sensibilité des mesures. En effet, des noyaux comme le carbone  $^{13}\text{C}$  ont une faible abon-

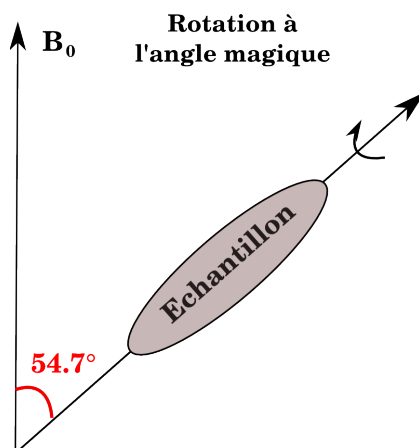


FIGURE 4.7 – Représentation de la technique rotation à l'angle magique (MAS).

dance naturelle et un faible rapport gyromagnétique  $\gamma_C$ . Le principe de cette méthode est de transférer l'aimantation d'un noyau fortement polarisé (comme  $^1\text{H}$ ) vers un noyau faiblement polarisé ( $^{13}\text{C}$ ) (figure 4.8). Le transfert de l'aimantation est possible à condition que la différence d'énergie entre les niveaux Zeeman soit similaire entre les deux spins I ( $^1\text{H}$ ) et S ( $^{13}\text{C}$ ). La polarisation croisée entre les spins I et S, de rapport gyromagnétique  $\gamma_I$  et  $\gamma_S$ , est possible à condition de satisfaire la relation d'Hartman-Hahn :

$$\gamma_I B_I = \gamma_S B_S \pm n\omega_R \quad (4.19)$$

où  $B_I$  et  $B_S$  sont des champs RF appliqués respectivement sur les spins I et S,  $n$  un entier et  $\omega_R$  la fréquence de rotation du rotor à l'angle magique.

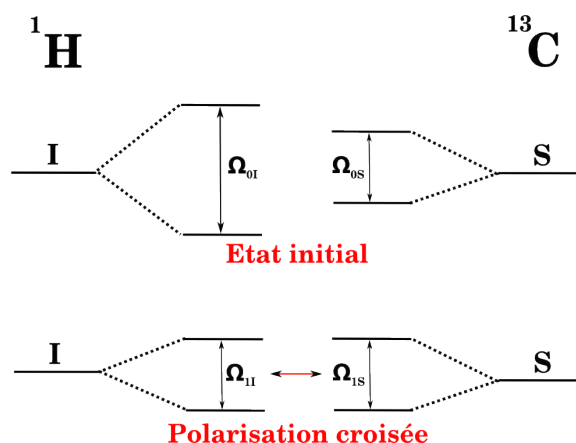


FIGURE 4.8 – Schéma illustrant le principe de la polarisation croisée (CP).

**Polarisation Nucléaire Dynamique (DNP)** La polarisation nucléaire dynamique est un transfert de polarisation des électrons au noyau, à la différence de la polarisation croisée (transfert de polarisation entre deux noyaux différents). Très récemment, cette technique a été employée pour exalter le signal des noyaux peu sensibles de la surface ( $^{29}\text{Si}$ ) ou les car-

bones  $^{13}\text{C}$ , par SENS-DNP (*Surface Enhanced Solid-State NMR Spectroscopy*) [45]. L'un des avantages par rapport à une méthode classique CPMAS est une durée d'acquisition diminuée (pour  $^{13}\text{C}$ , classique : 12 h ; SENS-DNP : 30 min). Ce procédé a été mis en place pour certaines espèces greffés sur surface [9] mais n'a pas encore été mis en application sur la série de complexes greffés sur silice de cette étude.

**Techniques utilisés dans le cas de catalyseurs supportés [10]** Dans cette étude, la faible sensibilité du carbone  $^{13}\text{C}$  nécessite d'utiliser la polarisation croisée afin de transférer l'aimantation des protons aux carbones. L'anisotropie du déplacement chimique (CSA) des  $^{13}\text{C}$  a été déterminée par le couplage de ces deux méthodes : la polarisation croisée et la rotation à l'angle magique (CPMAS). Pour une faible rotation de l'échantillon, le spectre RMN de poudre permet d'obtenir une large bande et d'extraire les composantes principales  $\delta_{11}$ ,  $\delta_{33}$  (correspondant aux bornes de la bande) et  $\delta_{22}$  (déplacement chimique du point de plus haute intensité de la bande) (figure 4.3). Suivant la convention d'Haerberlen, ces composantes donnent accès aux CSA des  $^{13}\text{C}$  d'intérêt, à savoir les carbones en positions  $\alpha$  du métal. Ici, la mesure du CSA est effectuée sur une poudre, composée de différentes nanoparticules sur lesquelles les complexes organométalliques sont greffés, greffage estimé à  $1/\text{nm}^2$ .

Ces expériences ont été réalisées à température ambiante, seul le CSA du complexe de tantale [TaR] a été analysé pour différentes températures. Le CSA de  $^{13}\text{C}=\text{Ta}$  est de 136 ppm à 313 K et augmente à 168 ppm à la température plus basse de 193 K, confirmant la mobilité de ce système.

## 4.2.2 Calculs statiques pour les systèmes moléculaires : CSA et correction de spin-orbite

Avant de réaliser l'étude dynamique de nos systèmes, nous nous sommes intéressés à la détermination du CSA pour les structures d'équilibre en prenant en compte le couplage spin-orbite. Les calculs ont été effectués pour les systèmes moléculaires (simplifiés et réels), sans prendre en compte la surface de silice amorphe. Seuls les résultats des systèmes simplifiés sont présentés mais nous allons discuter de l'effet des ligands réels sur la correction due au couplage spin-orbite. Les calculs ont été réalisés en DFT avec une fonctionnelle hybride (B3PW91). Les calculs incluant la correction de spin-orbite ont été réalisés avec une fonctionnelle GGA (BP86) et l'approximation ZORA disponible dans le programme ADF. Pour le calcul du déplacement chimique la référence est le TMS, calculée avec le même niveau de théorie.

### 4.2.2.1 Complexes moléculaires simplifiés

#### Déplacements chimiques du carbone du ligand alkyldène $\text{C}=\text{M}$

**Comparaison entre les deux fonctionnelles : hybride et GGA (table 4.1 noir *versus* bleu)** Il est important de vérifier l'influence de la fonctionnelle (hybride et GGA) sur les

paramètres RMN. Les résultats obtenus pour les composantes principales ( $\delta_{11}$ ,  $\delta_{22}$  et  $\delta_{33}$ ), le déplacement chimique isotrope ( $\delta_{iso}$ ) et anisotrope ( $\delta_{aniso}$ ) et le paramètre d'asymétrie ( $\eta$ ) distinguent deux comportements différents : le groupe contenant [MoPy], [MoR], [WR], [ReR] et le complexe [TaR].

La composante principale  $\delta_{11}$  des complexes [Mo], [WR] et [ReR] varie avec la fonctionnelle (table 4.1). En effet, la différence entre B3PW91 et BP86 est de l'ordre de 60 à 100 ppm. À l'inverse, les composantes  $\delta_{22}$  et  $\delta_{33}$  varient peu avec la fonctionnelle. De manière générale quelque soit la fonctionnelle, les composantes principales sont relativement éloignées des valeurs expérimentales. De plus, le déplacement chimique isotrope se différencie de 20-30 ppm entre les deux fonctionnelles, le résultat obtenu en B3PW91 étant plus proche de la valeur expérimentale. L'anisotropie du déplacement chimique varie de 30 à 40 ppm entre les deux fonctionnelles : le CSA calculé en BP86 est en bon accord avec l'expérience pour les systèmes supposés rigides ([MoR] et [MoPy]). Par contre, le CSA des complexes [WR] et [ReR] est éloigné des valeurs expérimentales (différence de 100-150 ppm). Rappelons que dans cette section, nous comparons des valeurs statiques à des valeurs expérimentales intégrant une vision dynamique. Le non accord avec l'expérience est donc attendu pour des complexes supposés mobiles.

Les composantes  $\delta_{11}$  et  $\delta_{22}$  du complexe [TaR] varient avec la fonctionnelle utilisée (table 4.1), à l'inverse la composante  $\delta_{33}$  et le déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  sont similaires entre BP86 et B3PW91. L'anisotropie du déplacement chimique diffère de 40 ppm entre les deux fonctionnelles et est largement éloignée de la valeur expérimentale.

Le paramètre d'asymétrie  $\eta$ , qui combine les diverses composantes ( $\delta_{11}$ ,  $\delta_{22}$ ,  $\delta_{33}$  et  $\delta_{iso}$ ), est peu dépendant de la fonctionnelle et n'est pas du tout en accord avec la valeur expérimentale pour chacun des systèmes.

Les réponses RMN (particulièrement le CSA) pour les structures d'équilibre sont significativement éloignées des valeurs expérimentales et suggèrent la nécessité d'une étude dynamique. Ici, la comparaison entre les fonctionnelles n'est pas le point que nous souhaitons mettre en évidence : la fonctionnelle BP86 a été choisie pour des raisons pratiques car elle permet d'intégrer la correction relativiste, qui va être discutée dans le prochain paragraphe.

**Couplage spin-orbite (table 4.1 bleu)** La correction de spin-orbite (calculée avec la fonctionnelle BP86) est ajoutée aux composantes principales du tenseur (correction en bleue et entre parenthèse dans la table 4.1) ce qui conduit, notamment, à un CSA corrigé.

La correction spin-orbite pour les complexes [MoPy] et [MoR] est négligeable ( $< 10$  ppm) au vu des composantes principales et par conséquent a une faible incidence sur les déplacements chimiques et  $\eta$  (table 4.1). De la même manière, les composantes de [ReR] sont peu affectées par le couplage spin-orbite (correction maximale de 15 ppm pour  $\delta_{11}$ ) : la correction spin-orbite est de 12 ppm pour le CSA de l'alkylidène, et de -11 ppm pour le CSA de l'alkylidyne et a une très faible influence sur le paramètre d'asymétrie (correction de 0,01).

Par contre, la correction de spin-orbite est de 30 et 15 ppm respectivement pour les com-

posantes  $\delta_{11}$  et  $\delta_{22}$  du complexe [WR]. En prenant en compte cette correction, le déplacement chimique ( $\delta_{iso}$  et  $\delta_{aniso}$ ) augmente d'environ 15 ppm, ce qui améliore la valeur isotrope. Le CSA corrigé (287 ppm) reste très éloigné de la valeur expérimentale (174 ppm). Cette différence entre les valeurs statique et expérimentale n'est pas due à une mauvaise évaluation du CSA mais à la nécessité de prendre en compte la valeur dynamique. Le paramètre d'asymétrie est peu influencé par les effets relativistes, avec une faible correction de 0,06.

Par ailleurs, la correction de spin-orbite la plus importante concerne le complexe [TaR], puisqu'elle est de 60 ppm pour  $\delta_{11}$  et de 20 ppm pour  $\delta_{22}$ . Comme pour les autres systèmes, elle a une faible influence sur  $\delta_{33}$  (-3 ppm). Les déplacements chimiques corrigés ont augmenté de 25-35 ppm : le CSA corrigé est calculé à 253 ppm, valeur qui reste éloignée de la donnée expérimentale de 149 ppm. À l'inverse la valeur de  $\delta_{iso}$  corrigée de 235 ppm est en meilleur accord avec l'expérience (245 ppm). Là encore, le couplage spin-orbite a une faible incidence sur le paramètre d'asymétrie (correction de -0,03).

M=C / $M\equiv C$	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\delta_{iso}$	$\delta_{aniso}$	$\eta$
[MoPy]	<b>603</b>	<b>181</b>	<b>71</b>	<b>285</b>	<b>318±3</b>	<b>0,34±0,06</b>
	671	109	91	290	381	0,047
	569 (+7)	111 (+1)	89 (-3)	256 (+2)	313 (+5)	0,07 (+0,01)
[MoR]	<b>574</b>	<b>156</b>	<b>107</b>	<b>279</b>	<b>295±9</b>	<b>0,16±0,06</b>
	645	99	95	280	366	0,011
	550 (+10)	105 (+3)	92 (-1)	249 (+4)	301 (+6)	0,04 (+0,02)
[WR]	<b>429</b>	<b>219</b>	<b>117</b>	<b>255</b>	<b>174±4</b>	<b>0,70±0,08</b>
	555	83	74	237	317	0,028
	495 (+29)	114 (+15)	61 (-3)	223 (+14)	272 (+15)	0,19 (+0,06)
[ReR]	<b>372</b>	<b>239</b>	<b>130</b>	<b>247</b>	<b>125±6</b>	<b>0,87±0,04</b>
	555	119	66	247	309	0,17
	488 (+14)	103 (-2)	67 (-6)	219 (+2)	269 (+12)	0,13 (+0,01)
	<b>421</b>	<b>302</b>	<b>152</b>	<b>292</b>	<b>-140±5</b>	<b>0,86±0,14</b>
	466	401	50	306	-255	0,25
	427 (+15)	371 (+12)	38 (-3)	279 (+8)	-241 (-11)	0,23
[TaR]	<b>394</b>	<b>205</b>	<b>136</b>	<b>245</b>	<b>149±8</b>	<b>0,46±0,20</b>
	466	158	-12	204	262	0,65
	429 (+59)	212 (+19)	-11 (-3)	210 (+25)	219 (+34)	1,0 (-0,03)

TABLE 4.1 – Composantes du tenseurs ( $\delta_{11}, \delta_{22}$  et  $\delta_{33}$ ), déplacement chimique isotrope ( $\delta_{iso}$ ) et anisotrope ( $\delta_{aniso}$ ) et paramètre d'asymétrie ( $\eta$ ) pour le C=M ( $C\equiv M$  de [ReR] en italique) calculés pour les *complexes moléculaires simplifiés* (gras : valeur expérimentale ; noir : B3PW91 ; bleu : BP86 sans correction de spin-orbite ; parenthèse : correction spin-orbite ; valeurs  $\delta$  en ppm)

**Le couplage spin-orbite est important pour les complexes moléculaires [TaR] et [WR] et doit être considéré dans le calcul des déplacements chimiques isotropes et anisotropes.**

**Conclusion de l'étude « statiques » des déplacements chimiques du carbone  $^{13}\text{C}$  de la fonction alkylidène** Les déplacements chimiques du carbone du ligand alkylidène  $^{13}\text{C}=\text{M}$  pour les structures d'équilibre ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux et montrent la nécessité de considérer la dynamique de ces complexes alkylidènes. Cette analyse met en évidence l'importance des effets relativistes pour certains complexes comme ceux du tantale et du tungstène. La prise en compte de ces effets conduisent à des déplacements chimiques isotropes  $\delta_{iso}$  en meilleur accord avec les valeurs expérimentales. Ce qu'il faut retenir est le point suivant : la correction relativiste est différente pour chaque composante du tenseur, et, généralement elle est importante pour celle qui donne accès au CSA ( $\delta_{11}$ ). Cette remarque concerne le complexe [TaR] où la correction peut atteindre 60 ppm pour la composante  $\delta_{11}$ . L'importance de cette correction pourrait provenir du caractère fortement appauvri en électrons du métal qui contribuerait à la diminution de l'écart HOMO-LUMO.

### Déplacements chimiques du carbone du ligand alkyle C-M

**Comparaison théorie-expérience** Comme pour le ligand alkylidène, les déplacements chimiques expérimentaux et calculés sans et avec la correction relativiste sont donnés dans la table 4.2 pour le carbone  $\alpha$  du ou des groupes alkyles.

Les valeurs calculées pour [MoR] et [WR] varient peu avec la fonctionnelle et, notamment, les CSA théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Le complexe [TaR] est porteur de deux groupes alkyles. La valeur théorique donnée dans la table 4.2 est la moyenne de ces deux groupes alkyles : le CSA théorique est très mal reproduit et éloigné de 25-45 ppm de la valeur expérimentale. Les raisons de ce mauvais accord proviennent des composantes  $\delta_{22}$  et  $\delta_{33}$  nettement sous-estimées (20-30 ppm *versus* 70-90 ppm expérimentalement). Les valeurs de [ReR] ont été reportées dans la table 4.2 mais ne peuvent être comparées à des valeurs expérimentales en absence de données.

**Couplage spin-orbite** Le couplage spin-orbite a une très faible influence sur les composantes du tenseur de blindage pour le carbone du ligand alkyle pour [MoR], [WR] et [ReR] (table 4.2). Cependant, comme précédemment, la correction spin-orbite est plus importante pour le complexe [TaR]. En effet, la composante  $\delta_{11}$  du complexe [TaR] est de 138 ppm sans correction et de 177 ppm avec correction (correction de 39 ppm d'après la table 4.2). Les deux autres composantes principales ( $\delta_{22}$  et  $\delta_{33}$ ) sont faiblement influencées par ces effets de spin-orbite. En conséquence, cette correction permet d'améliorer le déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  puisque la valeur théorique de 86 ppm est en bon accord avec la valeur expérimentale de 96 ppm. Par contre, le CSA est nettement surestimé (91 ppm calculé *versus* 25 ppm expérimentalement).

Comme pour les résultats du ligand alkylidène, la correction spin-orbite pour le carbone de la fonction alkyle n'est importante que dans le cas du complexe [TaR]. Les CSA calculés sont faibles, ce qui est attendu pour des carbones  $\text{sp}^3$ . Ils sont déjà en bon accord avec les données

expérimentales pour l'ensemble des complexes alkylidènes (écart de quelques ppm sauf pour [TaR]). C'est pourquoi, nous ne présenterons pas les résultats du ligand alkyle dans la suite de ce chapitre.

M-C	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\delta_{iso}$	$\delta_{aniso}$	$\eta$
[MoR]	<b>76</b>	<b>52</b>	<b>40</b>	<b>56</b>	<b>20±1</b>	<b>0,61±0,05</b>
	56	38	24	39	17	0,82
	61 (+4)	38	22 (-2)	40 (+1)	21 (+3)	0,76 (-0,01)
[WR]	<b>80</b>	<b>60</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>20±2</b>	<b>1,0±0,3</b>
	45	35	20	33	12	1
	61 (+12)	36 (-1)	17 (-3)	38 (-3)	23 (+9)	0,83 (-0,11)
[ReR]				<b>44</b>	<b>nd</b>	<b>nd</b>
	43	28	15	29	14	0,93
	47 (+4)	26 (+1)	13 (-10)	29 (-2)	18 (+6)	0,45 (+0,44)
[TaR]	<b>121</b>	<b>93</b>	<b>74</b>	<b>96</b>	<b>25±1</b>	<b>0,68±0,05</b>
	100	32	18	50	50	0,28
	138 (+39)	48 (+14)	17 (+1)	68 (+18)	70 (+21)	0,44 (+0,04)

TABLE 4.2 – Composantes du tenseur ( $\delta_{11}, \delta_{22}$  et  $\delta_{33}$ ), déplacement chimique isotrope ( $\delta_{iso}$ ) et anisotrope ( $\delta_{aniso}$ ) et paramètre d'asymétrie ( $\eta$ ) pour le C-M calculés pour les *complexes moléculaires simplifiés* (gras : valeur expérimentale ; noir : B3PW91 ; bleu : BP86 sans correction de spin-orbite ; parenthèse : correction spin-orbite ; en ppm pour  $\delta$ ).

#### 4.2.2.2 Effet des ligands tertio-butyles sur ... (modèles simplifiés *versus* réels)

Dans cette partie, nous allons discuter des conséquences de l'inclusion des ligands « réels » (tertio-butyles) sur les paramètres RMN du carbone du ligand alkylidène, calculés à un niveau quantique (QM). Les résultats pour les complexes moléculaires réels sont présentés en annexes (table 4.11).

... **le couplage spin-orbite** Les corrections de spin-orbite sont similaires entre les systèmes moléculaires simplifiés et réels et donc indépendantes des substituants éloignés du carbone de l'alkylidène étudié. Ceci est logique, puisque le couplage spin-orbite est influencé par les atomes lourds, et donc plus par le métal que par les substituants organiques.

... **les déplacements chimiques RMN (sans correction de spin-orbite)** Tous les déplacements chimiques isotropes  $\delta_{iso}$  des complexes augmentent d'environ 10 ppm ([TaR] : 20 ppm) avec les ligands « réels » et par conséquent sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales. De manière générale, les CSA calculés pour les systèmes réels (table 4.11) sont plus petits (de 20-30 ppm) que ceux des systèmes simplifiés (table 4.1), mais ces valeurs obtenues dans une approche statique restent éloignées des valeurs expérimentales. Il est difficile



de comprendre l'influence des ligands réels sur les composantes principales du tenseur et par conséquent sur les déplacements chimiques, car les variations observées dépendent du complexe.

D'un point de vue général, les composantes principales du tenseur de blindage sont mal représentées par une approche statique en ne tenant compte que des structures d'équilibre. Par contre, le CSA des complexes [MoPy] et [MoR] est déjà proche de la valeur expérimentale, en accord avec la supposition de leur faible mobilité. Pour les systèmes [WR], [ReR] et [TaR], les différences entre CSA « statiques » et valeurs expérimentales sont de l'ordre de 100 à 150 ppm, en adéquation avec la proposition de leur plus grande mobilité. Le niveau de modélisation des ligands (simplifié ou réel) a une faible incidence sur le calcul des valeurs RMN de ces complexes.

#### 4.2.2.3 Complexes isoélectroniques [MoR] et [WR] : quelle différence ?

Indépendamment du fait que les complexes [MoR] et [WR] ont des mobilités différentes, il est intéressant de comparer les valeurs « statiques » puisque ces systèmes sont isostructuraux et isoélectroniques.

La composante théorique  $\delta_{11}$  du carbone de l'alkylidène diffère de 90 ppm entre ces deux systèmes (table 4.1). En ce qui concerne les composantes  $\delta_{22}$  et  $\delta_{33}$ , la différence est plus faible ( $< 20$  ppm). En conséquence, le CSA de [MoR] est calculé à une valeur de 366 ppm alors qu'il est de 317 ppm pour [WR]. Le CSA de ces deux systèmes se situe donc dans la même zone (300-400 ppm), ce qui est probablement le reflet de leurs fortes analogies (ces complexes se différencient uniquement par le métal : 4d pour [MoR] et 5d pour [WR]).

#### 4.2.2.4 Conclusion générale de cette étude « statique »

Le but de cette étude « statique » est de mettre en évidence l'influence de la correction de spin-orbite pour les paramètres RMN de certains systèmes. En effet, la correction de spin-orbite est non négligeable pour le complexe de tantale, système le plus insaturé, et peut avoir une importante influence pour l'estimation théorique du CSA. Elle sera prise en compte par la suite uniquement pour l'étude dynamique des systèmes moléculaires. Ziegler et collaborateurs ont examiné la correction de spin-orbite sur divers métaux et ont montré que ce couplage est plus important pour l'estimation des paramètres RMN pour des métaux 5d que pour des métaux 4d [260]. Dans notre cas, le couplage spin-orbite est important pour le carbone de l'alkylidène en  $\alpha$  des métaux Ta et W (5d) et peu conséquent avec le Re (5d) et le Mo (4d).

Les résultats « statiques » montrent leur limitation pour reproduire les valeurs expérimentales. La suite de ce paragraphe est donc consacrée à l'étude dynamique de ces systèmes dans le cas des systèmes simplifiés moléculaires et supportés sur silice.

## 4.3 Étude dynamique

Les calculs de déplacements chimiques sur des systèmes moléculaires de taille importante et contenant des atomes lourds sont en général entrepris pour leurs structures d'équilibre [270]. La prise en compte de la dynamique a été le plus souvent réalisée pour des systèmes organiques, biologiques ou pour des ions en solution, ... [256]. Dans le prochain paragraphe, nous allons développer la stratégie mise en place pour estimer les déplacements chimiques, et plus particulièrement l'anisotropie du déplacement chimique (CSA), pour la série de complexes alkyldènes de cette étude.

### 4.3.1 Stratégie pour calculer les déplacements chimiques RMN des complexes alkyldènes

La stratégie choisie pour représenter le comportement dynamique des catalyseurs hétérogènes consiste à réaliser des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* pour le complexe organométallique greffé en considérant la surface de silice « gelée », uniquement représentée par un champ de force (charges ponctuelles et paramètres de van der Waals). Ces simulations de dynamique moléculaire *ab initio* utilisent donc la même description hybride QM/MM, présentée précédemment (chapitre 3). Les propriétés magnétiques sont ensuite calculées pour un ensemble de différentes structures (« snapshots ») de trajectoires. Les paramètres RMN pour chaque structure sont ensuite moyennés pour obtenir la réponse RMN moyenne issue. Nous avons également entrepris cette étude pour les complexes moléculaires, en l'absence de la surface de silice.

La suite de ce chapitre aborde les spécificités de la dynamique moléculaire (DM) *ab initio*. Le principe de la DM *ab initio* est présenté, le choix de la méthode utilisée et les conditions initiales des simulations sont ensuite développées. Puis, une discussion sur la détermination du CSA à l'issue de la DM est exposée pour répondre à la question : comment moyenner le tenseur pour rendre compte de sa réorientation au cours de la DM ? Les résultats sur les complexes moléculaires et greffés sur la silice sont ensuite analysés afin de donner des éléments de réponse à la problématique de cette thèse.

### 4.3.2 Dynamique moléculaire *ab initio*

La dynamique moléculaire classique est un outil qui permet de traiter les systèmes composés d'un grand nombre d'atomes, comme nous l'avons présenté pour l'étude du film de silice. Cependant, le potentiel utilisé en dynamique moléculaire classique est empirique et le plus souvent paramétré soit sur des valeurs expérimentales soit à partir de calculs *ab initio*. Ce potentiel est l'objet qui différencie la dynamique moléculaire *ab initio* et classique. En effet, la dynamique moléculaire *ab initio* traite la structure électronique explicitement par une méthode relevant de la chimie quantique.

### 4.3.2.1 Principe général

Comme précédemment (chapitre 2 section 2), la dynamique moléculaire repose sur les équations de Newton pour les noyaux, permettant ainsi de simuler l'évolution du système au cours du temps. Contrairement à la dynamique moléculaire classique, le potentiel régissant le mouvement des noyaux est, ici, de nature quantique. Les positions des noyaux au cours de la dynamique sont donc déterminées à partir des forces, qui dérivent d'un potentiel « quantique »  $V_e^E$  associé aux électrons :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I V_e^E(\{\mathbf{R}_I(t)\}) \quad (4.20)$$

Le potentiel  $V_e^E$  résulte de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps pour des positions nucléaires fixes au temps  $t$ . En dynamique moléculaire *ab initio*, les positions des noyaux sont donc propagées au cours du temps « classiquement », et le potentiel est issu d'une méthode de chimie quantique. Cette méthode originale proposant une description classique des noyaux et quantique pour les électrons a été initialement proposée par C. Leforestier en 1978 [271].

Nous allons uniquement présenter le principe de la dynamique moléculaire « Born-Oppenheimer » par la suite.

### 4.3.2.2 Dynamique moléculaire « Born-Oppenheimer » (BOMD)

La dynamique moléculaire Born-Oppenheimer [271, 272] détermine à chaque pas de temps la structure électronique par une méthode de chimie quantique, et est généralement décrite par l'équation :

$$M_I \frac{\partial^2 \mathbf{R}_I(t)}{\partial t^2} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left[ \min_{\phi_0} \left\{ \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle \right\} \right] \quad (4.21)$$

À chaque pas de temps de la dynamique, le problème électronique est minimisé. Le pas de temps  $\delta t$  permettant d'intégrer les équations du mouvement est gouverné par le mouvement des noyaux et non par les électrons.

La dynamique moléculaire *ab initio* a des limitations : le système étudié ne doit pas dépasser un certain nombre d'atomes pour éviter un coût calculatoire trop élevé (table 2.1). C'est pourquoi nous avons simplifié le système au niveau des ligands et utilisé une approche QM/MM (chapitre 3).

### 4.3.2.3 La résolution des équations du mouvement

Il existe différents intégrateurs permettant de résoudre les équations du mouvement. L'intégrateur le plus utilisé est celui de Verlet, développé dans le chapitre dédié à l'étude de la silice amorphe (chapitre 2 section 2). Ici, nous nous intéresserons à l'algorithme prédicteur-correcteur employé pour cette étude.

L'algorithme de Gear [131] de prédiction-correction d'ordre 4 permet de réduire les erreurs de propagation en utilisant dans un premier temps une étape de prédiction pour les positions  $R_I^p$  et les vitesses  $V_I^p$  mais aussi pour les accélérations  $A_I^p$  :

$$R_I^p(t + \delta t) = R_I(t) + V_I(t)\delta t + A_I(t)\frac{(\delta t)^2}{2M_I} + \frac{dA_I(t)}{dt}\frac{(\delta t)^3}{6M_I} \quad (4.22)$$

$$V_I^p(t + \delta t) = V_I(t) + A_I(t)\delta t + \frac{dA_I(t)}{dt}\frac{(\delta t)^2}{2M_I} \quad (4.23)$$

$$A_I^p(t + \delta t) = A_I(t) + \frac{dA_I(t)}{dt}\delta t \quad (4.24)$$

Ces valeurs prédites sont dans un second temps corrigées  $A_I^c(t + \delta t) = \ddot{R}_I(t + \delta t)$ . L'erreur commise, définie comme la différence entre la valeur prédite et corrigée ( $\Delta A(t + \delta t) = A_I^c(t + \delta t) - A_I^p(t + \delta t)$ ) est réintroduite pour corriger les valeurs prédites selon :

$$R_I^c(t + \delta t) = R_I^p(t + \delta t) + c_0\Delta A(t + \delta t) \quad (4.25)$$

$$V_I^c(t + \delta t) = V_I^p(t + \delta t) + c_1\Delta A(t + \delta t) \quad (4.26)$$

$$A_I^c(t + \delta t) = A_I^p(t + \delta t) + c_2\Delta A(t + \delta t) \quad (4.27)$$

où  $c_i$  sont des coefficients dépendants de l'intégrateur choisi. L'intégrateur de Gear a malheureusement des inconvénients, notamment il est irréversible. Pour remédier aux défauts de cet algorithme, Martyna et Tuckerman ont développé un autre algorithme de prédiction correction d'ordre 4, symplectique, qui présente une meilleure stabilité et ouvre la voie à l'utilisation de plus grands pas de temps par rapport à l'algorithme de Verlet [273].

#### 4.3.2.4 Conditions initiales et procédure

Pour l'ensemble des systèmes traités, les structures initiales correspondent aux structures d'équilibre. Les vitesses initiales des particules sont choisies, dans le cadre de l'approximation harmonique des modes normaux de vibration, de façon à répartir statistiquement l'énergie cinétique initiale, directement reliée à une température imposée.

Pour chaque système, deux trajectoires consécutives sont ensuite réalisées : une première trajectoire courte de 1 ps dans l'ensemble canonique (NVT, 300K), permettant de « relaxer » le système à la température imposée, suivie d'une seconde trajectoire de 4 ps dans l'ensemble microcanonique (NVE). Cette procédure est arbitraire, mais les résultats pour différentes trajectoires NVT-NVE, NVE (4 ps) ou NVT (4 ps) pour le complexe moléculaire [TaR] ont permis de démontrer une faible influence de l'ensemble choisi pour l'estimation finale des déplacements chimiques.

La figure 4.9 est une échelle de temps des mouvements moléculaires, à savoir les mouvements électroniques, les vibrations, les rotations et les translations. Les mouvements les plus lents sont de type translationnel à l'inverse des mouvements électroniques qui sont les plus rapides sur cette échelle. Pour les complexes alkylidènes greffés sur silice, le site de greffage n'autorise pas de mouvement de translation du complexe. Cette figure 4.9 permet donc de justifier le choix du pas de temps de 0,5 fs, temps permettant d'observer les vibrations moléculaires, et la durée des trajectoires de l'ordre de plusieurs picosecondes, à l'échelle des rotations moléculaires.

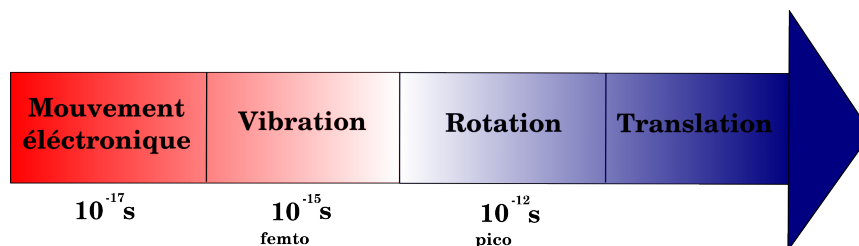


FIGURE 4.9 – Échelle de temps des mouvements moléculaires.

### 4.3.3 Procédure pour obtenir un CSA moyen

Pour chaque structure extraite des différentes trajectoires, le tenseur de blindage est déterminé dans le même repère cartésien, fixe. Ainsi, le tenseur de blindage moyen peut être obtenu directement à partir des moyennes de chaque composante du tenseur, ceci permettant de prendre en compte l'éventuelle réorientation de ce tenseur dans l'espace au cours des simulations. Le tenseur moyen résultant, est ensuite diagonalisé. Les valeurs propres ( $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  et  $\sigma_{33}$ ) permettent d'accéder à l'anisotropie du déplacement chimique.

Il est intéressant de noter que d'un point de vue expérimental, les différents complexes sont greffés sur des nanoparticules de silice. Au sein d'un même échantillon les complexes ne sont pas tous orientés dans la même direction.

### 4.3.4 Complexes moléculaires

Des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* ont d'abord été réalisées pour les systèmes *moléculaires simplifiés*, en l'absence de silice. Nous nous intéresserons uniquement aux paramètres RMN du carbone de la fonction alkylidène de chaque complexe (et alkylidyne pour [ReR]).

#### 4.3.4.1 Convergence des résultats

Tout d'abord, il est important de vérifier que le temps de simulation de 4 ps est suffisamment long pour que les paramètres RMN calculés soient « fiables ». De ce fait, l'évolution en fonction du temps simulé des composantes principales du tenseur moyen a été réalisée et représentée sur la figure 4.10.

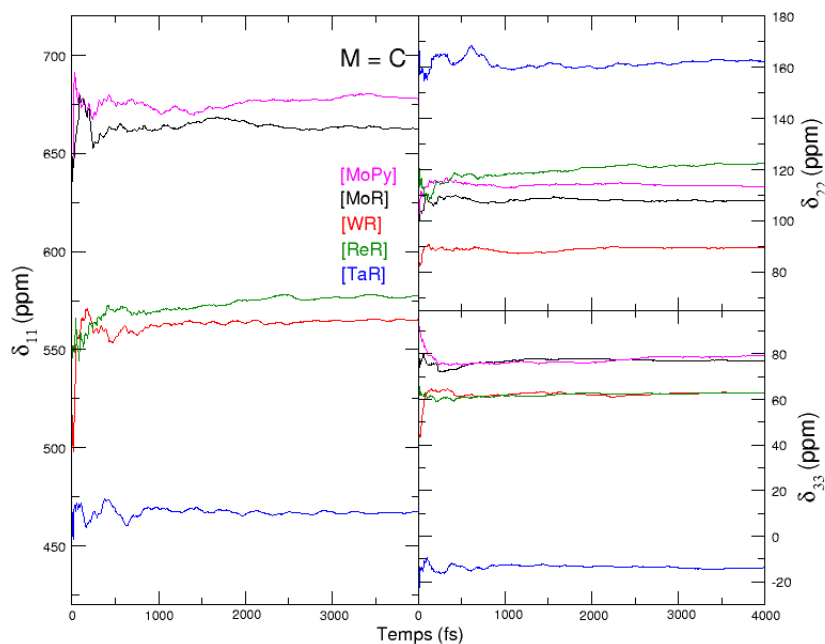


FIGURE 4.10 – Évolution des composantes principales du tenseur moyen au cours d’une trajectoire de 4 ps pour les complexes *moléculaires simplifiés*.

D’après la figure 4.10, l’estimation de la composante  $\delta_{11}$  semble converger après 1 ps de simulation pour chaque complexe moléculaire. Les composantes  $\delta_{22}$  et  $\delta_{33}$  convergent plus rapidement au bout de 500 fs excepté pour le complexe [TaR] où la composante  $\delta_{22}$  a convergé au bout de 1 ps. Cette analyse justifie a priori que le temps de 4 ps des trajectoires est suffisamment long pour obtenir des valeurs stabilisées pour des conditions initiales données. Ceci ne présage toutefois rien sur l’éventuelle nécessité de réaliser plusieurs trajectoires indépendantes, différentes par leurs conditions initiales. Le calcul de trajectoires additionnelles sera probablement nécessaire pour s’assurer de la validité de la modélisation.

#### 4.3.4.2 Déplacements chimiques RMN des carbones des ligands alkyldènes et alkyldynes des complexes *moléculaires simplifiés*

À l’issue de chaque trajectoire, la moyenne du tenseur de blindage est réalisée dans le repère du laboratoire (prise en compte de sa réorientation) et diagonalisée pour obtenir les composantes principales  $\delta_{11}$ ,  $\delta_{22}$  et  $\delta_{33}$ , les paramètres du déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$ , anisotrope  $\delta_{aniso}$  et le paramètre d’asymétrie  $\eta$ , décrits dans la table 4.3. Les valeurs expérimentales sont en gras dans ce tableau. Le CSA « statique »  $\delta_{aniso}^{eq}$  déterminé à partir de la structure d’équilibre est également reporté. Dans la suite de cette présentation, nous n’allons pas tenir compte du signe du CSA calculé.

**Déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$**  La figure 4.11 représente le déplacement chimique isotrope théorique en fonction de la valeur expérimentale pour les différents systèmes et modèles.

M=C / M≡C	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\delta_{iso}$	$\delta_{aniso}$	$\eta$	$\delta_{aniso}^{eq}$
[MoPy]	<b>603</b>	<b>181</b>	<b>71</b>	<b>285</b>	<b>318±3</b>	<b>0,34±0,06</b>	
	598	166	107	290	308	0,19	381
[MoR]	<b>574</b>	<b>156</b>	<b>107</b>	<b>279</b>	<b>295±9</b>	<b>0,16±0,06</b>	
	636	117	95	283	353	0,06	366
[WR]	<b>429</b>	<b>219</b>	<b>117</b>	<b>255</b>	<b>174±4</b>	<b>0,70±0,08</b>	
	541	95	83	240	301	0,04	317
[ReR]	<b>372</b>	<b>239</b>	<b>130</b>	<b>247</b>	<b>125±6</b>	<b>0,87±0,04</b>	
	362	326	80	256	-176	0,20	309
	<i>421</i>	<i>302</i>	<i>152</i>	<i>292</i>	<i>-140±5</i>	<i>0,86±0,14</i>	
	<i>427</i>	<i>277</i>	<i>203</i>	<i>302</i>	<i>125</i>	<i>0,60</i>	<i>-255</i>
[TaR]	<b>394</b>	<b>205</b>	<b>136</b>	<b>245</b>	<b>149±8</b>	<b>0,46±0,20</b>	
	365	148	104	206	159	0,28	262

TABLE 4.3 – Déplacements chimiques (en ppm) du  $^{13}\text{C}$  de l’alkylidène des complexes *moléculaires simplifiés* à l’issue de la dynamique (**en gras : expérience** ; *en italique : alkylidyne de [ReR]* ;  $\delta_{aniso}^{eq}$  : CSA « statique » déterminé pour la structure d’équilibre).

D’après la table 4.3 et la figure 4.11, les valeurs moyennes de  $\delta_{iso}$  à l’issue des simulations de dynamique moléculaire sont en accord avec les valeurs expérimentales. Comme le montre la figure 4.11, les différents points symbolisant les différents carbones en position  $\alpha$  du métal des ligands alkyle, alkylidène et alkylidyne sont globalement situés sur la même droite (coefficient de corrélation de 0,97 pour le système modèle et 0,98 pour le système réel). Il est important de noter que ces résultats sont très proches des valeurs obtenues à partir des structures d’équilibre (table 4.3) [10].

Nous retrouvons que les résultats obtenus pour les systèmes réels sont globalement en meilleur accord avec l’expérience que les systèmes modèles. Finalement pour l’ensemble des systèmes moléculaires (non greffés), la prise en compte du comportement dynamique ne modifie pas significativement les valeurs des déplacements chimiques isotropes vis-à-vis des valeurs obtenues à partir des structures d’équilibre.

**Anisotropie du déplacement chimique** Ici, l’anisotropie du déplacement chimique (CSA) à l’issue d’une simulation de DM va être comparée aux valeurs expérimentales et statiques pour les complexes moléculaires simplifiés (table 4.3). Deux groupes de complexes se distinguent : ceux dont le CSA est en accord avec l’expérience et ceux dont le CSA est en désaccord. Nous allons uniquement discuter de la valeur absolue du CSA calculée, sans prendre en compte son signe. Pour alléger le texte, nous appellerons souvent « dynamique » une valeur calculée à l’issue de la dynamique et « statique » une valeur calculée uniquement pour la structure d’équilibre.

Pour les complexes [MoR] et [WR], le CSA « dynamique » diminue de 15 ppm par rapport à la valeur « statique ». Les CSA théoriques à l’issue des simulations de dynamique sont de 353 et 301 ppm respectivement pour [MoR] et [WR] (table 4.3). Ces résultats ne sont pas en accord avec les valeurs expérimentales, présentant avec un écart de 60 ppm pour [MoR] et de

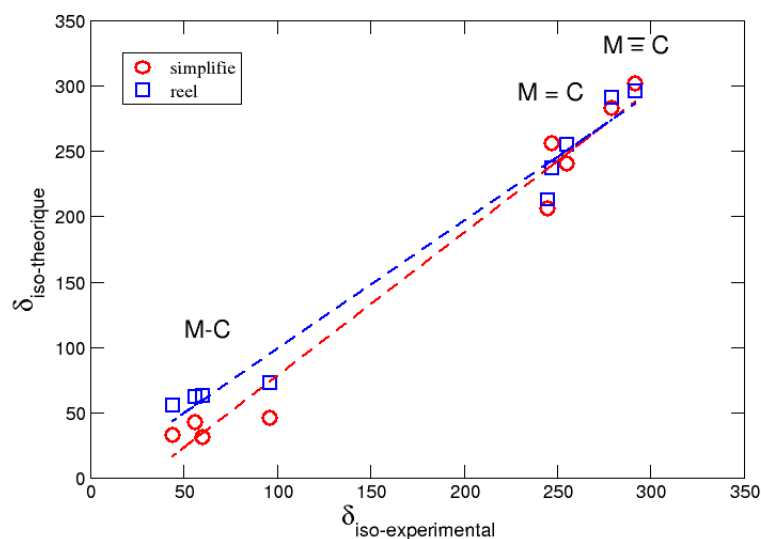


FIGURE 4.11 – Corrélation entre le déplacement chimique isotrope expérimental et théorique pour tous les  $^{13}\text{C}$  en position  $\alpha$  du métal pour les complexes *moléculaires simplifiés* (rouge) et *réels* (bleu) (en ppm).

130 ppm pour [WR]. Les composantes principales sont analysées à la suite de ce paragraphe. Le CSA « dynamique » des complexes [MoPy], [ReR] et [TaR] a nettement diminué (70-130 ppm) par rapport aux valeurs obtenues par une approche statique (table 4.3). Le complexe [MoPy] présente un CSA « dynamique » de 308 ppm en accord avec la valeur expérimentale de 318 ppm, nettement en deçà de la valeur « statique » (381 ppm). Le CSA théorique pour le complexe [TaR] est de 159 ppm en accord avec la valeur expérimentale de 149 ppm ; valeur nettement plus faible que la valeur statique de 262 ppm. Le complexe [ReR] a une valeur du CSA du groupe alkyldène de 176 ppm éloignée de 50 ppm de la valeur expérimentale (125 ppm). Le CSA « dynamique » du groupe alkyldiyne (Re $\equiv$ C) est de 125 ppm, qui a fortement diminué (en valeur absolue) par rapport à la valeur statique de -255 ppm. Sans prendre en compte le signe, la valeur de ce CSA (125 ppm) est en accord avec la valeur expérimentale de 140 ppm.

Les résultats du CSA « dynamique » permettent relativement de bien reproduire les données expérimentales pour les complexes proposés comme mobiles [TaR] et [ReR] mais également le complexe [MoPy] proposé comme immobile. Nous allons maintenant nous intéresser aux composantes principales du tenseur en comparant les valeurs moyennes à l'issue des simulations de dynamique aux valeurs expérimentales.

**Composantes principales du tenseur et paramètre d'asymétrie  $\eta$**  Comme nous l'avons déjà remarqué, les CSA des complexes moléculaires [MoR] et [WR] sont peu affectés par la prise en compte de la dynamique (CSA quasi-similaire entre études « statique » et



« dynamique »). Cette observation se vérifie pour la composante  $\delta_{11}$  dont les valeurs issues d'une approche statique (645 ppm pour [MoR] et 555 ppm pour [WR]) et dynamique (636 ppm et 541 ppm) sont proches (table 4.3). Les deux autres composantes  $\delta_{22}$  et  $\delta_{33}$  ont faiblement augmenté à l'issue de la DM (table 4.3) et ne reproduisent pas les valeurs expérimentales pour [WR]. Le paramètre d'asymétrie  $\eta$  reflète ces tendances, puisqu'il est proche des valeurs statiques (DM : 0,06 et 0,04 pour [MoR] et [WR] ; statique : 0,01 et 0,03), en mauvais accord avec les valeurs expérimentales (0,16 et 0,7).

Les composantes principales du complexe moléculaire [MoPy] sont en accord avec les valeurs expérimentales (table 4.3). Plus particulièrement,  $\delta_{11}$  « statique » est calculé à 671 ppm et obtenu par DM à 598 ppm, proche de la valeur expérimentale de 603 ppm. La composante  $\delta_{22}$  moyenne de 166 ppm a augmenté par rapport à la valeur statique (109 ppm), et en bon accord avec la valeur expérimentale (181 ppm). La dernière composante  $\delta_{33}$  est relativement en accord à l'issue de la dynamique (107 ppm) par rapport à la donnée expérimentale (71 ppm). Le paramètre d'asymétrie théorique est de 0,19, relativement proche de la valeur de 0,34 issue de l'étude expérimentale.

La composante  $\delta_{11}$  du complexe [ReR] reproduit la valeur expérimentale et a fortement diminué par rapport à la valeur statique (diminution de 200 ppm). La composante  $\delta_{22}$  « dynamique » (326 ppm) est supérieure de 100 ppm à la valeur expérimentale (239 ppm). La composante  $\delta_{33}$  (80 ppm) est peu influencée par la prise en compte de la DM et est en mauvais accord avec la valeur expérimentale de 130 ppm. Cette dernière composante est la plus éloignée de  $\delta_{iso}$  et détermine le CSA avec un signe négatif. Le paramètre d'asymétrie moyen est de 0,20 très éloigné de la valeur expérimentale de 0,87. Les composantes « dynamiques » de l'alkylidyne sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales que les données statiques (table 4.3). Le paramètre d'asymétrie reflète cette bonne concordance puisqu'il est calculé à 0,60 à l'issue de la dynamique (exp : 0,86 ; statique : 0,25).

Pour le complexe [TaR], les composantes principales moyennées  $\delta_{11}$  (365 ppm) et  $\delta_{33}$  (104 ppm) sont affectées par la dynamique (statique : 466 ppm et -12 ppm) et sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales ( $\delta_{11}$  : 394 ppm,  $\delta_{33}$  : 136 ppm) (table 4.3). La composante  $\delta_{22}$  moyennée est équivalente à la valeur statique, éloignée de 50 ppm de l'expérience. Le paramètre d'asymétrie est calculé à 0,28 en bon accord avec l'expérience (0,46).

**Les CSA « dynamiques » calculés pour les complexes *moléculaires simplifiés* reproduisent les valeurs expérimentales pour [TaR] et [ReR] (proposés comme mobiles) et [MoPy] (proposé immobile). Les CSA « dynamiques » des complexes [WR] et [MoR] ne sont pas en accord avec les valeurs expérimentales. La bonne reproduction du CSA n'est pas forcément corrélée avec une bonne reproduction des composantes principales du tenseur et du paramètre d'asymétrie issus de l'expérience.**

La suite de ce paragraphe va s'intéresser à l'évolution de certains paramètres géométriques

(distances, angles, angles de torsion) au cours de la simulation pour déterminer les différences de comportement de ces complexes moléculaires.

#### 4.3.4.3 Paramètres géométriques des complexes moléculaires simplifiés au cours de la simulation

Nous allons examiner les variations de la structure des espèces et de leur position par rapport à la surface au cours de la simulation pour chercher à établir un rapport entre CSA « dynamique » et variations structurales. Les résultats sont reportés dans les figures 4.12 et 4.13 : nous avons choisi de regarder l'évolution des distances de liaisons M=C, C-H, C-C et M...H (figure 4.12) et l'évolution des angles  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$ ,  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  ainsi que de l'angle dièdre  $\widehat{\text{O}-\text{Si}\cdots\text{M}=\text{C}}$ , représentant la rotation de l'ensemble du complexe autour du site de greffage M...Si, (figure 4.13). Ces distances interatomiques ont été choisies car elles impliquent le carbone de l'alkylidène, et peuvent avoir un effet local sur les propriétés magnétiques de ce noyau. La distance M...H et l'angle  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$  correspondent au rapprochement de l'hydrogène sur le métal, synonyme d'une interaction  $\alpha$ -agostique lorsque cette distance (ou angle) est petite. Les angles de liaisons et de torsion ont été choisis afin de montrer le comportement global de l'ensemble du complexe.

**Distances impliquant le carbone du groupe alkylidène : mouvements « intramoléculaires »** D'après la figure 4.12 (b), la distance Ta=C oscille au cours du temps autour d'une valeur moyenne de 1,91 Å. Quant aux distances Mo=C et Re=C, elles oscillent autour d'une valeur moyenne de 1,88 Å et la distance W=C à une valeur moyenne de 1,90 Å. L'amplitude de l'oscillation des distances M=C sont différentes suivant le complexe : les liaisons Re=C, Ta=C et W=C varient le plus au cours de la simulation (variation de 0,04 Å), à l'opposée des liaisons Mo=C qui ont une plus faible variation (0,02 Å).

Les distances moyennes C-H des complexes [MoR], [MoPy], [WR] et [ReR] sont de 1,11 Å avec une faible amplitude d'oscillation (0,02 Å). À l'inverse, la distance moyenne C-H dans le complexe [TaR] varie fortement au cours du temps (écart entre les distances maximales de 0,08 Å) et est plus longue que les autres (valeur moyenne de 1,14 Å). Ce comportement est corrélé avec la distance Ta...H, qui varie de 0,3 Å au cours de la trajectoire (figure 4.12 (h)). De plus, cette liaison Ta...H est particulièrement courte (2,20 Å) comparé aux autres complexes (2,40 Å) (figure 4.12 (g) et (h)). Cette corrélation C-H et Ta...H n'est pas étonnante, car le rapprochement de l'hydrogène sur le métal (Ta) a une incidence sur la liaison C-H.

La distance C-C(Me) à une valeur moyenne de 1,50 Å dépend peu de la nature du complexe et varie d'environ 0,02 Å (figure 4.12 (e) et (f)).

**Mouvement de l'ensemble du complexe** La figure 4.13 (a) et (b) donne la variation de l'angle  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$  au cours de la trajectoire, synonyme du rapprochement de l'hydrogène sur le métal lorsque l'angle est petit. La figure 4.13 (b) montre que cette diminution  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{Ta}}$  ( $< 90^\circ$ ), et donc le raccourcissement de la distance M...H, est la plus grande pour le complexe

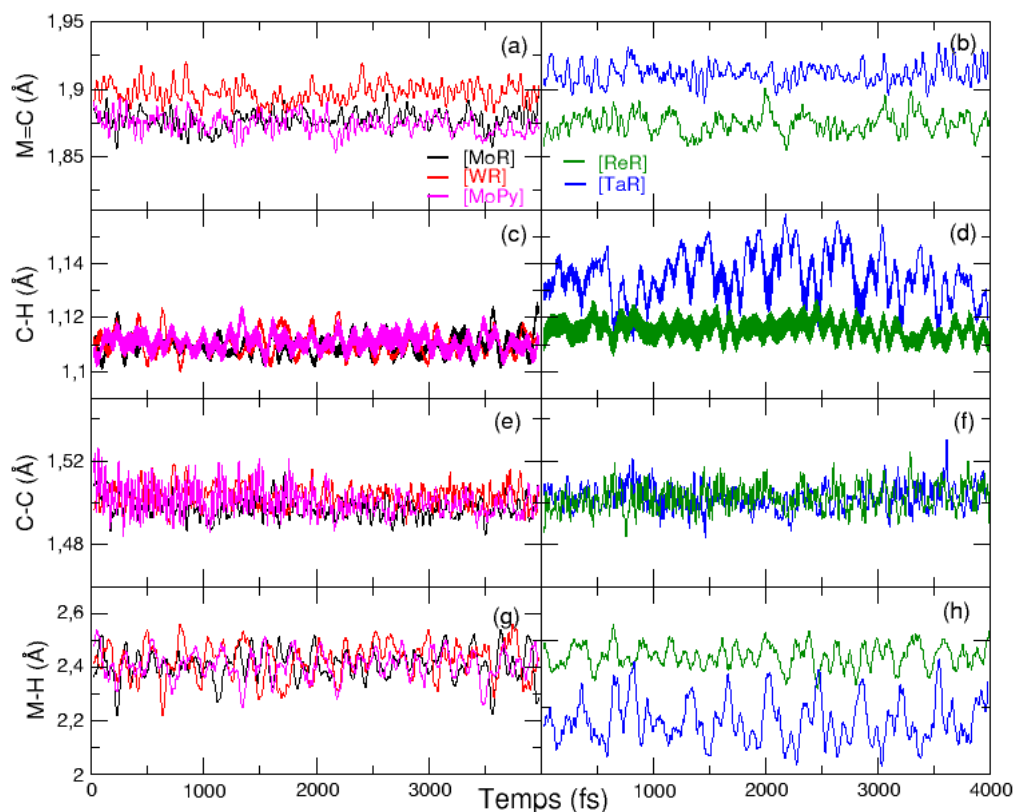


FIGURE 4.12 – Évolution le long d’une trajectoire des distances M=C (a, b), C-H (c, d), C-C (e, f) et M···H (g, h) impliquant (directement ou indirectement) le carbone du ligand alkylidène pour les cinq complexes *moléculaires simplifiés*.

de tantale. Cette remarque semble confirmer les résultats obtenus pour les structures d’équilibre, concluant vers une interaction  $\alpha$ -agostique plus forte pour [TaR]. Les angles des autres complexes oscillent autour d’une valeur moyenne de  $105^\circ$ , en accord avec les résultats des structures optimales. L’amplitude de cet angle au cours de la trajectoire est très importante pour le complexe [TaR] variant de  $80^\circ$  à  $100^\circ$ . Les angles  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$  dans les autres complexes ont une variation inférieure à  $10^\circ$  (figure 4.13 (a) et (b)).

L’angle  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  varie entre les valeurs extrêmes de  $130^\circ$  et  $170^\circ$  pour tous les complexes et ne permet pas de distinguer de tendance particulière (figure 4.13 (c) et (d)). Il peut varier de  $40^\circ$  sur un temps très court, reflétant une très grande flexibilité de cet angle pour les systèmes moléculaires. Par la suite, cet angle sera caractéristique du site de greffage des complexes à la surface de silice.

La rotation de l’ensemble du complexe par rapport au site de greffage M···Si permet de distinguer deux comportements : les complexes [TaR], [ReR] et [WR] semblent tourner autour de leur pied de greffage, ce qui n’est pas le cas des complexes du molybdène ([MoR] et [MoPy]) pour un temps de simulation similaire (figure 4.13 (e) et (f)). Pour les systèmes moléculaires, les complexes de Mo semblent relativement immobiles par rapport aux autres d’après une seule simulation.

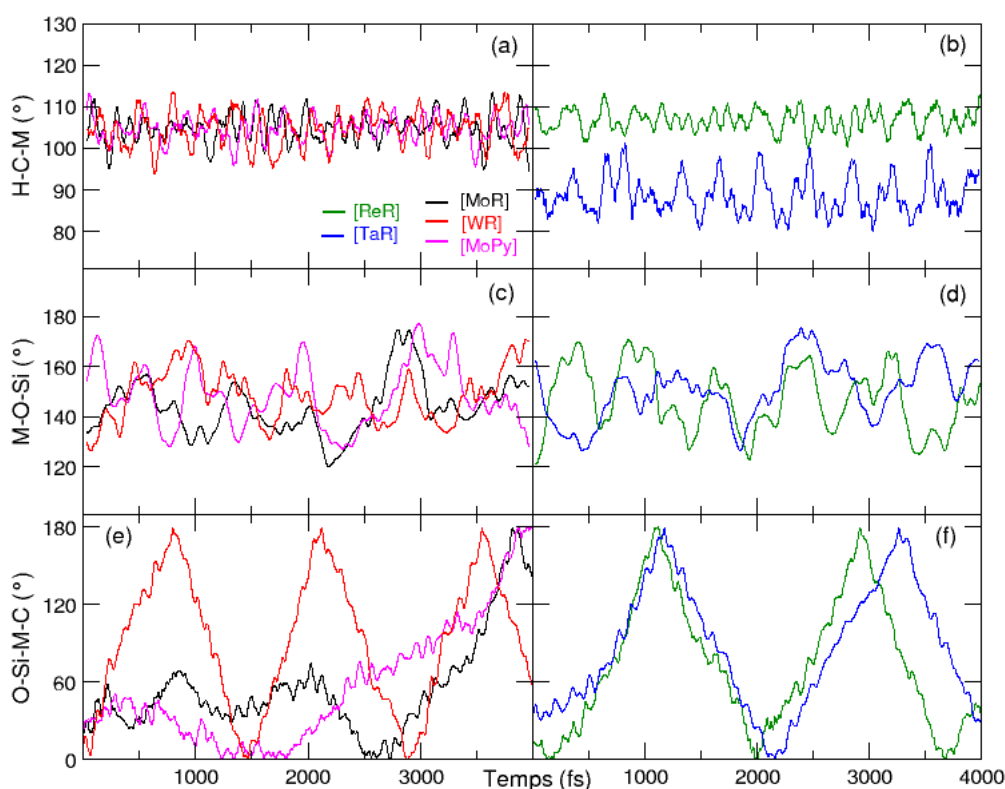


FIGURE 4.13 – Évolution le long d’une trajectoire des angles  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$  (a, b),  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  (c, d) et l’angle dièdre de rotation du complexe autour du pied de greffage  $\text{M}\cdots\text{Si}$  (e, f) pour les cinq complexes *moléculaires simplifiés*.

La rotation du complexe autour de la liaison  $\text{M}\cdots\text{Si}$  indique un mouvement d’ensemble pour les complexes supposés mobiles [WR], [TaR] et [ReR]. L’angle  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  varie également de  $40^\circ$ , variation qui peut avoir une incidence lorsque la surface de silice sera prise en compte. Les variations et les valeurs moyennes de ces paramètres au cours de la simulation sont raisonnables car proches de celles des structures d’équilibre. Ces tendances sont visibles pour une seule trajectoire et nécessite d’autres simulations pour confirmer nos propos.

**Le complexe moléculaire [TaR] se distingue des autres complexes par une interaction  $\alpha$ -agostique, également présente pendant la simulation de dynamique moléculaire. Les paramètres géométriques caractérisant cette interaction ( $\text{M}\cdots\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{H}$  et  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$ ) ont une plus grande amplitude d’oscillation pour ce complexe. Les complexes moléculaires [WR], [TaR] et [ReR] semblent tourner autour de l’axe  $\text{M}\cdots\text{Si}$  au cours de la trajectoire, ce qui ne semble pas être le cas de [MoR] et [MoPy].**

#### 4.3.4.4 Couplage spin-orbite

Comme pour les structures d’équilibre, la correction de spin-orbite a été déterminée pour l’ensemble des structures issues de la dynamique pour obtenir les composantes principales

moyennes du tenseur et les paramètres associés. Il faut noter que pour des raisons techniques, les valeurs reportées au sein de la table 4.4 sont obtenues avec la fonctionnelle BP86, différente de celle utilisée par ailleurs (table 4.3 : B3PW91).

M=C	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\delta_{iso}$	$\delta_{aniso}$	$\eta$	$\delta_{aniso}^{eq}$
[MoPy]	<b>603</b>	<b>181</b>	<b>71</b>	<b>285</b>	<b>318±3</b>	<b>0,34±0,06</b>	
	510 (+6)	149 (+1)	105 (-1)	255 (+2)	255 (+5)	0,17	313 (+5)
[MoR]	<b>574</b>	<b>156</b>	<b>107</b>	<b>279</b>	<b>295±9</b>	<b>0,16±0,06</b>	
	547 (+9)	104 (+3)	99	250 (+4)	297 (+5)	0,02 (+0,01)	301 (+6)
[WR]	<b>429</b>	<b>219</b>	<b>117</b>	<b>255</b>	<b>174±4</b>	<b>0,70±0,08</b>	
	486 (+28)	115 (+13)	73 (-2)	225 (+13)	261 (+15)	0,16 (+0,04)	272 (+15)
[ReR]	<b>372</b>	<b>239</b>	<b>130</b>	<b>247</b>	<b>125±6</b>	<b>0,87±0,04</b>	
	337 (+5)	257 (+2)	80 (-3)	225 (+1)	-145 (-4)	0,55 (+0,01)	269 (+11)
[TaR]	<b>394</b>	<b>205</b>	<b>136</b>	<b>245</b>	<b>149±8</b>	<b>0,46±0,20</b>	
	353 (+31)	161 (+26)	119 (+20)	211 (+26)	142 (+5)	0,30 (0,03)	219 (+34)

TABLE 4.4 – Déplacements chimiques (en ppm) des complexes *moléculaires simplifiés* à l’issue de la dynamique avec la fonctionnelle GGA (BP86 sans correction de spin-orbite) en prenant compte de la correction de spin-orbite (entre parenthèses);  $\delta_{aniso}^{eq}$  : CSA pour les structures d’équilibre en prenant en compte la correction de spin-orbite; **gras** : **valeurs expérimentales**.

Par rapport aux valeurs obtenues pour les structures d’équilibre (table 4.1), la correction de spin-orbite est nettement plus faible à l’issue des simulations de dynamique moléculaire (table 4.4). Par exemple, dans le cas du CSA pour le complexe [TaR], la correction de spin-orbite est de 34 ppm pour la structure d’équilibre, et n’est seulement que de 5 ppm à l’issue des simulations de DM. Les complexes [TaR] et [WR] présentent, cependant, la plus grande correction de spin-orbite pour les composantes principales du tenseur (variation de 20 à 30 ppm), tendances déjà observées pour les structures d’équilibre. Pour les autres complexes, les corrections de spin-orbite sont plus faibles, inférieures à 10 ppm.

Le complexe [ReR] fait partie des métaux 5d mais présente une très faible correction. Sa sphère de coordination plus riche en électrons (alkyle, alkylidène et alkylidyne) pourrait être une raison de ce couplage spin-orbite faible. Le complexe [TaR] est le plus insaturé, ce qui conduit à une correction très importante. Ces résultats restent en accord avec les résultats obtenus pour les structures d’équilibre et accentuent le fait qu’il est nécessaire de ne pas négliger le couplage spin-orbite dans certains cas. Malheureusement, le coût calculatoire de cette correction est un facteur limitant et ces calculs n’ont pas pu être réalisés pour les systèmes greffés détaillés dans la section 4.3.5. Il est cependant nécessaire de se rappeler de cette correction lors de la comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux.

#### 4.3.4.5 Taille des ligands : quelle conséquence ...

... sur l’anisotropie du déplacement chimique? La table 4.5 regroupe les valeurs du CSA « dynamique » pour les complexes *moléculaires simplifiés et réels*.

La prise en compte des substituants tertio-butyles (tBu), présents sur plusieurs ligands dont l'alkylidène, dans une approche QM/MM a une influence sur les valeurs du CSA, qui diminuent jusqu'à 40 ppm pour les complexes [MoR] et [WR]. Pour [MoR], le CSA déterminé avec les ligands « réels » a une valeur de 314 ppm en bon accord avec la valeur expérimentale de 295 ppm (table 4.5). Le CSA du complexe « réel » [WR] est toujours très éloigné de la valeur expérimentale (écart de 100 ppm). Le CSA des complexes [ReR] et [TaR] est également influencé par la nature des ligands, puisque pour le complexe « réel » il a diminué (en valeur absolue) de 70 à 80 ppm comparé à celui du système modèle. Pour le complexe « réel » [ReR], la valeur de 111 ppm est en meilleur accord avec l'expérience (125 ppm), ce qui n'est pas du tout le cas de [TaR] (théorie : 75 ppm ; expérience : 149 ppm). Pour le complexe réel [MoPy], le CSA est similaire à celui de son analogue simplifié.

M=C / M≡C	$\delta_{aniso}^{exp}$	$\delta_{aniso}$	$\delta_{aniso}^{réel}$
[MoPy]	<b>318±3</b>	307	304
[MoR]	<b>295±9</b>	354	314
[WR]	<b>174±4</b>	301	265
[ReR]	<b>125±6</b>	-176	-111
	<i>-140±5</i>	<i>-99</i>	<i>97</i>
[TaR]	<b>149±8</b>	159	-75

TABLE 4.5 – Comparaison des CSA « dynamiques » (en ppm) entre les complexes *moléculaires simplifiés*  $\delta_{aniso}$  et *réels*  $\delta_{aniso}^{réel}$  (**gras** : valeur expérimentale ; *italique* : alkylidène).

**De manière générale, la prise en compte des substituants tertio-butyles sur les ligands par une approche QM/MM diminue les valeurs du CSA « dynamique » par rapport à celles des systèmes modèles. La prise en compte des substituants réels améliorent l'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux ([MoR], [WR] [ReR]), ne change rien pour [MoPy], et augmente l'écart pour [TaR].**

... sur les paramètres géométriques ? Comme pour le CSA, les paramètres géométriques ont également été comparés pour les complexes *moléculaires simplifiés et réels*. La rotation d'ensemble du complexe ou l'angle  $\widehat{M-O-Si}$  est semblable pour les deux modélisations. Nous présentons ici uniquement l'influence du modèle sur les distances interatomiques. L'évolution des distances impliquant directement (M=C, C-H) ou indirectement (M...H) le carbone du ligand alkylidène est présentée dans la figure 4.14.

Pour le complexe [WR], la figure 4.14 représente l'évolution des distances W=C ((c)), W...H ((h)) et C-H ((m)) au cours de la trajectoire. Les valeurs moyennes de ces distances sont similaires entre le système simplifié et réel. La seule différence remarquable est une plus grande variation des distances au cours de la simulation lorsque le système est réel (particulièrement pour la distance W=C figure 4.14 (c)). De la même façon que les CSA « dynamiques » étaient similaires entre les systèmes simplifiés et réels, les valeurs moyennes des distances sont aussi proches.

Pour les complexes [MoR] et [MoPy], la distance moyenne Mo=C n'est pas modifiée par l'inclusion des substituants tertio-butyles (figure 4.14 (a) et (b)). L'amplitude et la fréquence de cette vibration Mo=C sont cependant différentes pour les systèmes réels (amplitude plus faible et fréquence non régulière) que pour les systèmes modèles. L'amplitude de la variation étant plus grande dans le cas du complexe de tungstène, il est difficile de comprendre ces effets apparemment contradictoires. Par ailleurs, la distance M...H est plus courte de 0,05 Å pour [MoR] ([MoPy] : 0,15 Å) et la distance C-H plus longue de 0,01 Å lorsque les ligands réels (tBu) sont inclus (figure 4.14 (g) et (i)). Ces différences, certes faibles, peuvent être suffisantes pour expliquer la diminution du CSA de 40 ppm entre systèmes [MoR] simplifié et réel.

On retrouve les mêmes tendances pour les complexes [TaR] et [ReR] entre les systèmes réels et simplifiés. Les distances M=C et M...H sont plus courtes pour le système réel (diminution de 0,05 Å pour M=C et de 0,1-0,2 Å pour M...H d'après la figure 4.14 (d), (e), (i), (j)). À l'inverse, la distance C-H est plus longue d'environ 0,02 Å pour les systèmes réels (figure 4.14 (n) et (o)). Les ligands réels n'influent pas sur le comportement de ces distances, c'est-à-dire la distance Ta=C reste en moyenne plus longue que Re=C (de la même manière la distance Ta...H est plus courte que la distance Re...H). Par ailleurs, la liaison Ta=C varie plus fortement au cours du temps avec les tertio-butyles, comportement analogue à [WR]. La liaison Re=C a un comportement proche de [MoR], puisque la variation est plus faible avec les tertio-butyles.

La prise en compte explicite des substituants tertio-butyles a des répercussions sur les longueurs de liaisons (M=C et M...H : diminution ; C-H : augmentation, pour tous les complexes, excepté [WR]). L'origine du comportement différent du complexe [WR] n'est pas clair. Dans l'ensemble, ce ne sont pas des modifications significatives des valeurs moyennes des distances interatomiques. Cependant, la prise en compte de ces ligands réels se manifeste également sur l'amplitude d'oscillation de ces distances différenciant deux comportements : des amplitudes plus marquées pour [WR] et [TaR], à l'opposé des complexes [MoPy], [MoR] et [ReR]. L'amplitude de ces variations de distances peut avoir une incidence sur la valeur du CSA.

#### 4.3.4.6 Conclusion sur l'étude dynamiques des complexes moléculaires

Le comportement dynamique de ces *systèmes moléculaires* est associé à une diminution du CSA de certains systèmes, en partie à cause de la réorientation du tenseur (par rotation de l'ensemble du complexe autour de la direction M...Si) mais aussi à cause de mouvements intramoléculaires (vibrations M=C, M...H, ...). De manière générale, les CSA calculés se rapprochent des valeurs expérimentales, sauf dans le cas du complexe [WR].

Nous allons maintenant nous intéresser aux comportements dynamiques des complexes greffés sur silice. Les récents développements en chimie théorique offrent la possibilité de calculer les déplacements chimiques pour des systèmes en phase condensée. Pour traiter les complexes alkylidènes de cette étude, il est nécessaire de se poser la question concernant la méthode à employer pour calculer les propriétés magnétiques de ces complexes organométalliques en

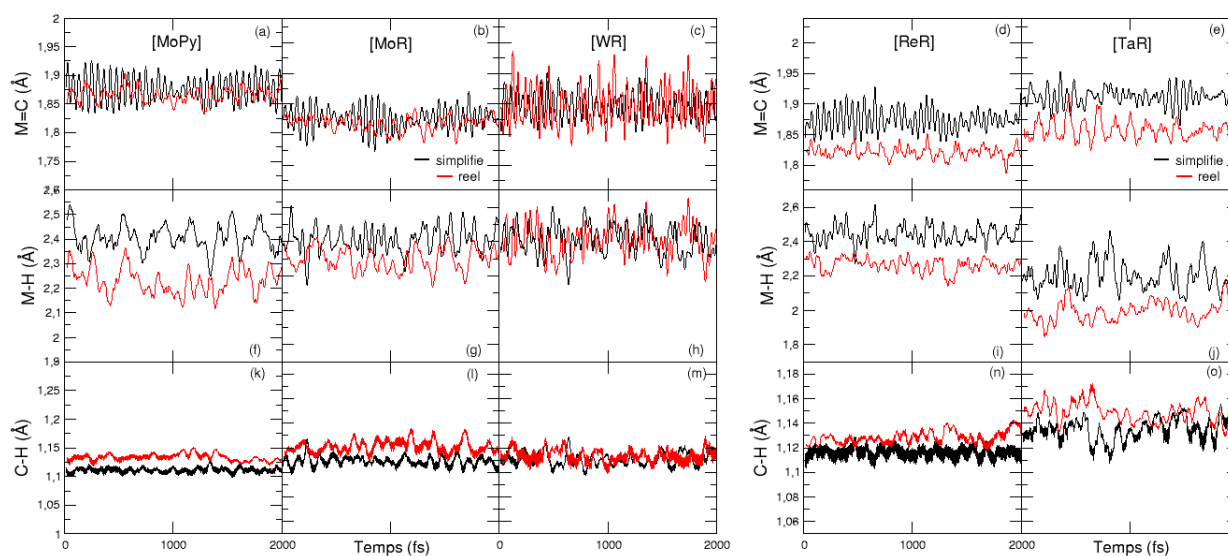


FIGURE 4.14 – Évolution des distances  $M=C$ ,  $M\cdots H$ ,  $C-H$  impliquant le carbone du ligand alkylidène : comparaison complexes moléculaires simplifiés et réels pour les 2<sup>es</sup> ps de la trajectoire.

présence de la silice.

#### 4.3.5 Complexes supportés sur la surface de silice amorphe

Avant de présenter les déplacements chimiques des carbones liés au métal pour les complexes greffés sur la silice, nous présentons la méthode mise en place. Il existe deux approches pour estimer les déplacements chimiques RMN des atomes d'un substrat en présence d'un solide :

- soit par des modèles périodiques, qui ont été brièvement traités précédemment [270, 266] ;
- soit par des modèles de clusters en prenant éventuellement l'effet de l'environnement par des charges ponctuelles classiques.

La silice amorphe a été modélisée aux moyens de la dynamique moléculaire classique. La deuxième approche a déjà été en partie traitée dans le chapitre 3, en modélisant les catalyseurs supportés par une méthode hybride QM/MM et en validant le champ de force représentant la silice. Les interactions complexe-silice sont de nature électrostatique et de dispersion mais il reste à évaluer maintenant les déplacements chimiques des carbones des complexes greffés en présence de la silice, représentée par une distribution de charges.

Les modèles de cluster ont fait l'objet de travaux sur une variété de systèmes (cristaux, polymères, solide ionique) s'intéressant à l'influence de la taille du cluster et l'effet des charges de l'environnement sur le déplacement chimique [274, 275]. Plus particulièrement, l'article de Bühl et collaborateurs présente les propriétés magnétiques du vanadium ( $\text{VOCl}_3$ ) et compare les résultats de la molécule isolée en phase gazeuse, du solide (approche cluster et périodique) et du liquide [275]. L'approche « *Embedded Ion* » est analogue à un calcul QM/MM, où le cluster d'intérêt est traité par une méthode QM et l'environnement est traité en MM (charges



atomiques NBO). Le cluster est directement déterminé à partir de la phase condensée pour différentes tailles, c'est-à-dire pour différents nombres de molécules traitées dans la partie QM. Le déplacement chimique isotrope et le paramètre d'asymétrie sont faiblement influencés par la taille des clusters et les charges de l'environnement : les résultats étant similaires entre molécule isolée en phase gazeuse, l'approche cluster et périodique. La taille du cluster a une incidence sur le CSA « statique » mais au delà d'une taille critique les résultats sont équivalents à ceux du calcul périodique (GIPAW). L'environnement modélisé par des charges sur le système étudié donne des résultats similaires aux calculs DFT en phase condensée, à condition de prendre une taille de cluster suffisante et des charges appropriées.

Pour cet exemple, un modèle de type cluster semble approprié pour estimer les déplacements chimiques. La répartition des charges représentant l'environnement a une faible incidence sur le CSA calculé. Nous avons donc choisi de déterminer de façon similaire les déplacements chimiques RMN des carbones liés au centre métallique dans les différents complexes alkylidènes supportés en prenant en compte la surface de silice par des charges ponctuelles.

#### 4.3.5.1 Les conditions initiales pour simuler le comportement dynamique des complexes simplifiés greffés sur silice

La surface de silice amorphe est représentée par une configuration (un seul « snapshot »), extraite à partir de notre modélisation de la silice « partiellement hydratée » (chapitre 2 figure 2.27). Le site de greffage est donc caractéristique d'un environnement particulier de cycles et il inclut des défauts (liaisons pendantes et anneaux de taille 2). Pour prendre en compte l'environnement différent du site de greffage, quatre orientations initiales du complexe, séparées de  $90^\circ$ , ont été choisies arbitrairement (figure 4.15). Ces quatre positions initiales différentes permettent d'améliorer l'échantillonnage statistique et la pertinence de nos résultats. Pour une trajectoire (NVE de 4 ps) à une position initiale donnée, le tenseur de blindage moyen est obtenu en tenant compte de son éventuelle réorientation dans l'espace.

Nous présentons les résultats obtenus pour les complexes simplifiés greffés sur silice.

#### 4.3.5.2 Convergence des résultats

Comme pour les complexes moléculaires, la convergence des composantes principales est vérifiée à partir de l'évolution de leur moyenne à chaque pas de temps. Cette évolution pour une seule trajectoire sur les quatre étudiées est représentée sur la figure 4.16.

Les composantes  $\delta_{11}$ ,  $\delta_{22}$  et  $\delta_{33}$  semblent converger au bout de 3 ps pour chaque composante, au vu du « pallier » représenté sur la figure 4.16. Cette analyse suggère que la trajectoire de 4 ps est suffisamment longue pour pouvoir exploiter les résultats pour les complexes simplifiés greffés sur silice. Les trois autres trajectoires ont des comportements similaires aux résultats de la simulation présentée ici.

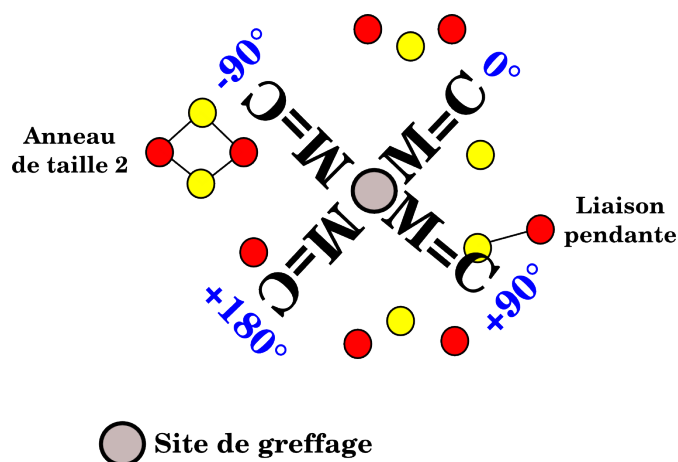


FIGURE 4.15 – Schéma représentant les quatre positions initiales des *complexes greffés sur la surface de silice amorphe*.

#### 4.3.5.3 Paramètres RMN des complexes *simplifiés greffés sur silice* pour quatre positions initiales du complexe par rapport à la surface

Le tenseur de déplacement chimique moyen obtenu à l'issue d'une trajectoire tient compte de la réorientation éventuelle du système dans l'espace. Une question se pose alors : comment déterminer les tenseurs moyens entre ces quatre trajectoires pour obtenir les composantes principales moyennes ? Une solution consistant à effectuer la moyenne des composantes des tenseurs exprimées dans le repère cartésien entre ces quatre trajectoires ne peut pas conduire à un résultat cohérent. En effet, cette procédure reviendrait à supposer que le passage de l'une de ces conformations aux autres se produit pendant un temps inférieur au temps caractéristique de la RMN. Cette hypothèse est l'une des questions à laquelle doit répondre cette thèse et ne peut être considérée comme une hypothèse de travail. Finalement, pour obtenir les paramètres moyens à partir des quatre trajectoires associées aux quatre orientations initiales différentes du complexe, nous avons donc décidé d'effectuer entre les trajectoires, la moyenne des composantes principales. Pour une trajectoire, les composantes principales  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  et  $\sigma_{33}$  prennent en compte l'éventuelle réorientation du tenseur et sa déformation au cours du temps, ce sont les valeurs propres du tenseur moyen exprimé dans le repère fixe du laboratoire. Faire la moyenne des composantes principales obtenues à l'issue de chacune des quatre trajectoires revient à considérer une orientation commune entre ces quatre tenseurs moyens. Les paramètres RMN moyens obtenus pour chaque complexe sont regroupés dans la table 4.6.

**Déplacement chimique isotrope  $\delta_{\text{iso}}$**  Les déplacements chimiques isotropes théoriques des carbones  $^{13}\text{C}$  des ligands alkyle, alkylidène et alkylidyne sont représentés sur la figure 4.17 en fonction de leur valeur expérimentale. Quelque soit le système (simplifié ou réel), les déplacements chimiques théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. La prise en compte de la surface de silice, et des charges ponctuelles fixes, ne modifie pas le bon accord expérience-théorie pour le déplacement chimique isotrope.

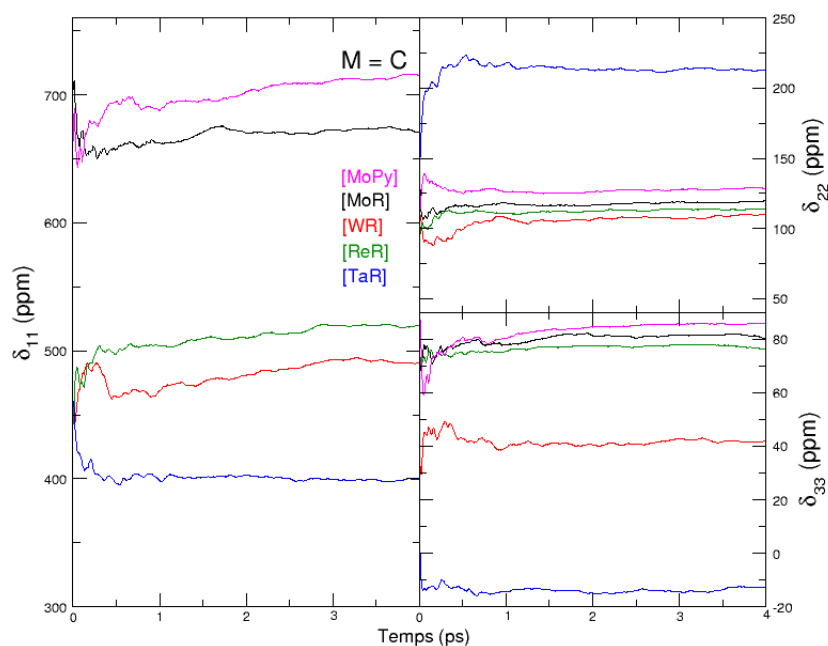


FIGURE 4.16 – Évolution de la moyenne des composantes du tenseur sur une simulation de 4 ps pour les complexes *simplifiés greffés sur la surface de silice amorphe*.

**Anisotropie du déplacement chimique  $\delta_{\text{aniso}}$**  Le CSA « dynamique » moyen à partir des quatre trajectoires est en bon accord avec l'expérience pour tous les complexes simplifiés greffés sur silice (table 4.6). Contrairement aux complexes *moléculaires*, où le complexe de tungstène était mal représenté, le CSA de ce dernier greffé sur la silice est calculé à 162 ppm en concordance avec la valeur expérimentale de 174 ppm (table 4.6). De la même manière, le CSA obtenu pour les complexes supportés [MoR] et [MoPy] est de 297 et 295 ppm en bon accord avec leur valeur expérimentale respective de 295 et 318 ppm. Pour le complexe [ReR], le CSA « dynamique » de 149 ppm du carbone du ligand alkyldène reproduit également bien la valeur expérimentale de 125 ppm. Le CSA du carbone de la fonction alkyldyne (*italique* table 4.6) est calculé à une moyenne de -130 ppm pour une valeur expérimentale de -140 ppm. Enfin l'anisotropie du déplacement chimique du complexe [TaR] est calculée à une valeur de -112 ppm, proche en valeur absolue de l'expérience (149 ppm).

**Les CSA « dynamiques » reproduisent les valeurs expérimentales pour tous les complexes simplifiés greffés sur la surface de silice amorphe de cette étude.**

**Composantes principales du tenseur et paramètre d'asymétrie  $\eta$**  Pour les complexes [MoR] et [ReR], nous considérons que les composantes principales du tenseur sont en bon accord avec les valeurs expérimentales dans la mesure où l'écart entre valeur calculée et expérimentale ne dépasse pas 30 ppm (table 4.6). En conséquence, les paramètres d'asymétrie théoriques de 0,07 ([MoR]) et 0,64 ([ReR]) sont relativement cohérents avec l'expérience (respectivement 0,16 et 0,87).

M=C / M≡C	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\delta_{iso}$	$\delta_{aniso}$	$\eta$
[MoPy]	<b>603</b>	<b>181</b>	<b>71</b>	<b>285</b>	<b>318±3</b>	<b>0,34±0,06</b>
	598	180	132	303	295	0,16
[MoR]	<b>574</b>	<b>156</b>	<b>107</b>	<b>279</b>	<b>295±9</b>	<b>0,16±0,06</b>
	591	155	135	294	297	0,07
[WR]	<b>429</b>	<b>219</b>	<b>117</b>	<b>255</b>	<b>174±4</b>	<b>0,70±0,08</b>
	374	173	90	212	162	0,51
[ReR]	<b>372</b>	<b>239</b>	<b>130</b>	<b>247</b>	<b>125±6</b>	<b>0,87±0,04</b>
	390	215	119	241	149	0,64
	<i>421</i>	<i>302</i>	<i>152</i>	<i>292</i>	<i>-140±5</i>	<i>0,86±0,14</i>
	<i>418</i>	<i>311</i>	<i>170</i>	<i>300</i>	<i>-130</i>	<i>0,82</i>
[TaR]	<b>394</b>	<b>205</b>	<b>136</b>	<b>245</b>	<b>149±8</b>	<b>0,46±0,20</b>
	296	217	88	200	-112	0,71

TABLE 4.6 – Déplacements chimiques (en ppm) moyens sur quatre trajectoires de 4 ps des complexes *simplifiés greffés sur silice* (**gras : expérience ; italique : alkylidène**).

Les composantes du complexe [MoPy] sont également en bon accord avec l'expérience, excepté pour  $\delta_{33}$  calculée à 132 ppm au lieu de 71 ppm (table 4.6), valeur comparable à son analogue moléculaire (table 4.3). Le paramètre d'asymétrie calculé est de 0,16 en relatif accord avec la valeur expérimentale de 0,34.

Les composantes « dynamiques » de [WR] sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales lorsque le système est greffé sur la silice (table 4.6) à la différence des résultats obtenus pour le complexe moléculaire (table 4.3). Le paramètre d'asymétrie de 0,51 pour ce catalyseur hétérogène est en meilleur accord avec l'expérience (0,70) comparé à la valeur obtenue pour le complexe moléculaire (0,07).

Pour le complexe [TaR], la première composante  $\delta_{11}$  est particulièrement mal reproduite et inférieure de 100 ppm à la valeur expérimentale. La troisième grandeur  $\delta_{33}$  est également mal reproduite, différente de 50 ppm de la valeur expérimentale. Le paramètre d'asymétrie est calculé à 0,71, relativement éloigné de la valeur expérimentale de 0,46.

Malgré des résultats probants pour l'estimation du CSA, les composantes principales du tenseur peuvent être en mauvais accord (supérieure à 30 ppm) avec les données expérimentales. La procédure consistant à faire la moyenne des valeurs propres entre les quatre trajectoires semble cependant cohérente car les CSA obtenus permettent de bien reproduire les données expérimentales pour tous les complexes supportés sans exception.

Les résultats obtenus sur chacune des quatre trajectoires ne sont pas équivalents (table 4.13 dans les Annexes). Les différences observées suivant la position initiale du complexe sur la silice sont probablement la conséquence de l'environnement différent vis-à-vis de la silice et d'un temps de simulation trop court. Nous n'avons pas approfondi notre étude sur l'effet de l'environnement du site de greffage sur le CSA du carbone du ligand alkylidène. Mais nous nous sommes intéressés au paramètre « temps » des simulations. Le temps simulé de 4 ps ne permet peut-être pas au complexe d'être en « contact » avec tous les sites et défauts possibles

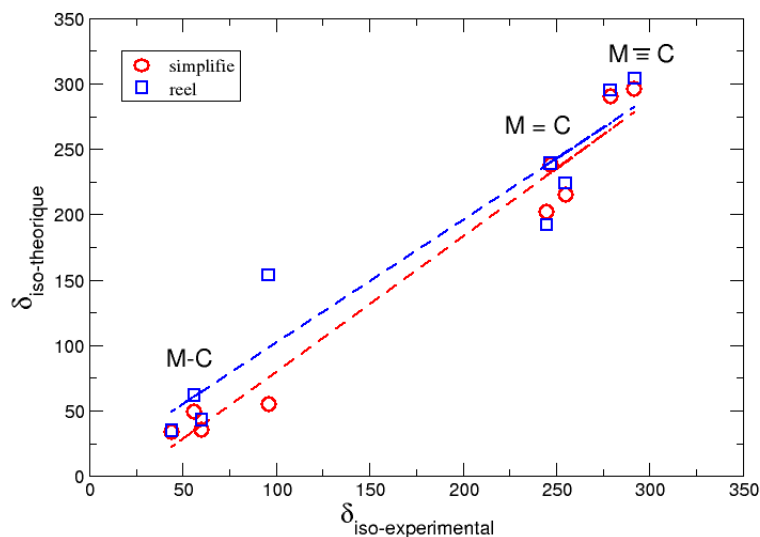


FIGURE 4.17 – Corrélation entre le déplacement chimique isotrope expérimental et calculé pour tous les carbones en position  $\alpha$  du métal des complexes *greffés sur silice simplifiés* (rouge) et *réels* (bleu) ( $\delta$  en ppm).

de la surface de silice à proximité du site de greffage. C'est pourquoi, pour valider ces résultats, nous avons choisi de réaliser des simulations plus longues, c'est-à-dire d'une durée de 12 ps. Une trajectoire de 12 ps a été réalisée pour chacun des complexes alkylidènes : nous n'avons pas encore pris quatre positions initiales différentes comme pour les temps de simulation de 4 ps.

#### 4.3.5.4 Durée de la trajectoire (4 *versus* 12 ps) : quelles conséquences sur les réponses RMN ?

Les déplacements chimiques obtenus à l'issue d'une trajectoire unique de 12 ps sont regroupés pour les cinq complexes *simplifiés greffés sur la silice* dans la table 4.7.

Le CSA « dynamique » à l'issue de la trajectoire de 12 ps est de 193 ppm pour le complexe [MoR] supporté (table 4.7). Ce CSA a diminué de 100 ppm par rapport à la valeur moyenne des quatre trajectoires (297 ppm), et est éloigné de la valeur expérimentale (295 ppm). De la même manière, le CSA « dynamique » de 12 ps du complexe [MoPy] est de 146 ppm, en mauvais accord avec la valeur expérimentale de 318 ppm.

Le CSA du complexe [WR] est déterminé à 94 ppm (table 4.7), et a également fortement diminué par rapport au calcul précédent (162 ppm table 4.6) et à la donnée expérimentale (174 ppm). Les composantes théoriques  $\delta_{11}$  et  $\delta_{22}$  sont identiques (calculées à 262 ppm), résultats non observés précédemment. La dernière composante  $\delta_{33}$  est en accord avec la donnée expérimentale.

Le CSA théorique du complexe [TaR] est de 81 ppm, inférieur de 70 ppm (en valeur absolue) à la valeur attendue de 149 ppm. La composante  $\delta_{11}$  calculée est inférieure de 120 ppm à la valeur expérimentale, mais les deux autres composantes sont en accord avec l'expérience (table 4.7).

Le CSA du complexe [ReR] est le mieux reproduit par rapport aux autres complexes supportés. En effet, il est calculé à 105 ppm, proche de la valeur expérimentale à 125 ppm. Contrairement aux autres complexes, les composantes « dynamiques » du [ReR] reproduisent les valeurs expérimentales pour une trajectoire de 12 ps (table 4.7).

M=C / M≡C	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\delta_{iso}$	$\delta_{aniso}$	$\eta$
[MoPy]	<b>603</b>	<b>181</b>	<b>71</b>	<b>285</b>	<b>318±3</b>	<b>0,34±0,06</b>
	452	313	164	310	-146	0,95
[MoR]	<b>574</b>	<b>156</b>	<b>107</b>	<b>279</b>	<b>295±9</b>	<b>0,16±0,06</b>
	483	211	176	290	193	0,18
[WR]	<b>429</b>	<b>219</b>	<b>117</b>	<b>255</b>	<b>174±4</b>	<b>0,70±0,08</b>
	262	262	121	215	-94	0
[ReR]	<b>372</b>	<b>239</b>	<b>130</b>	<b>247</b>	<b>125±6</b>	<b>0,87±0,04</b>
	333	248	133	238	-105	0,81
	<i>421</i>	<i>302</i>	<i>152</i>	<i>292</i>	<i>-140±5</i>	<i>0,86±0,14</i>
	<i>399</i>	<i>298</i>	<i>191</i>	<i>296</i>	<i>-105</i>	<i>0,96</i>
[TaR]	<b>394</b>	<b>205</b>	<b>136</b>	<b>245</b>	<b>149±8</b>	<b>0,46±0,20</b>
	274	212	121	202	-81	0,77

TABLE 4.7 – Déplacements chimiques (en ppm) des systèmes *simplifiés greffés sur silice amorphe* obtenus à partir des trajectoires de 12 ps (**gras : expérience** ; *italique : alkylidyne*).

Les CSA théoriques obtenus suite à la prise en compte d'une seule trajectoire de 12 ps ne retrouvent pas les bons résultats précédents (en faisant la moyenne des quatre trajectoires de 4 ps), excepté pour le complexe [ReR]. Cependant, les tendances de ces calculs sont cohérentes : l'écart des CSA expérimentaux entre [TaR] et [WR] est de 15 ppm (avec une valeur plus élevée pour [WR]), ce qui également le cas de nos résultats théoriques. Les CSA expérimentaux des complexes isoélectroniques [WR] et [MoR] diffèrent de 100 ppm, écart également reproduit par le calcul. Le CSA théorique du complexe [MoPy] ne donne pas la même tendance que précédemment, car il est plus petit (valeur absolue) que le CSA de [MoR]. Finalement, même si les valeurs « dynamiques » sur un temps de 12 ps sont plus petites que les valeurs attendues, nous observons les mêmes tendances que l'expérience sauf pour [MoPy].

**Les CSA à l'issue d'une trajectoire unique de 12 ps donnent des tendances équivalentes aux données expérimentales, mais les résultats obtenus en moyennant quatre trajectoires de 4 ps sont pour le moment meilleur.**

#### 4.3.5.5 Paramètres géométriques des complexes greffés sur silice au cours de la simulation

Les variations de quelques paramètres géométriques sont présentées sur les figures 4.18 et 4.19 en distinguant les distances impliquant le carbone de l'alkylidène et les mouvements d'ensemble du complexe (résultats pour les trajectoires de 12 ps).

**Distances impliquant le carbone de l'alkylidène : mouvements « intramoléculaires »** La liaison  $M=C$  des complexes [MoR] et [MoPy] oscille autour d'une valeur moyenne de 1,86 Å, plus longue que celle du complexe [WR] (valeur moyenne de 1,84 Å figure 4.18 (a)). Pour les structures d'équilibre, les distances  $Mo=C$  sont plus courtes que celles impliquant le tungstène (chapitre 3 section 5) : les valeurs moyennes à l'issue des simulations de dynamique sont donc contradictoires par rapport aux structures d'équilibre, différence que nous n'expliquons pas. La distance  $Re=C$ , à une valeur moyenne de 1,82 Å, est cohérente par rapport aux structures d'équilibre (figure 4.18 (b)). La distance  $Ta=C$  du complexe [TaR] oscille également autour d'une valeur moyenne de 1,82 Å, mais se différencie des autres complexes par une variation importante de 0,05 Å au cours du temps.

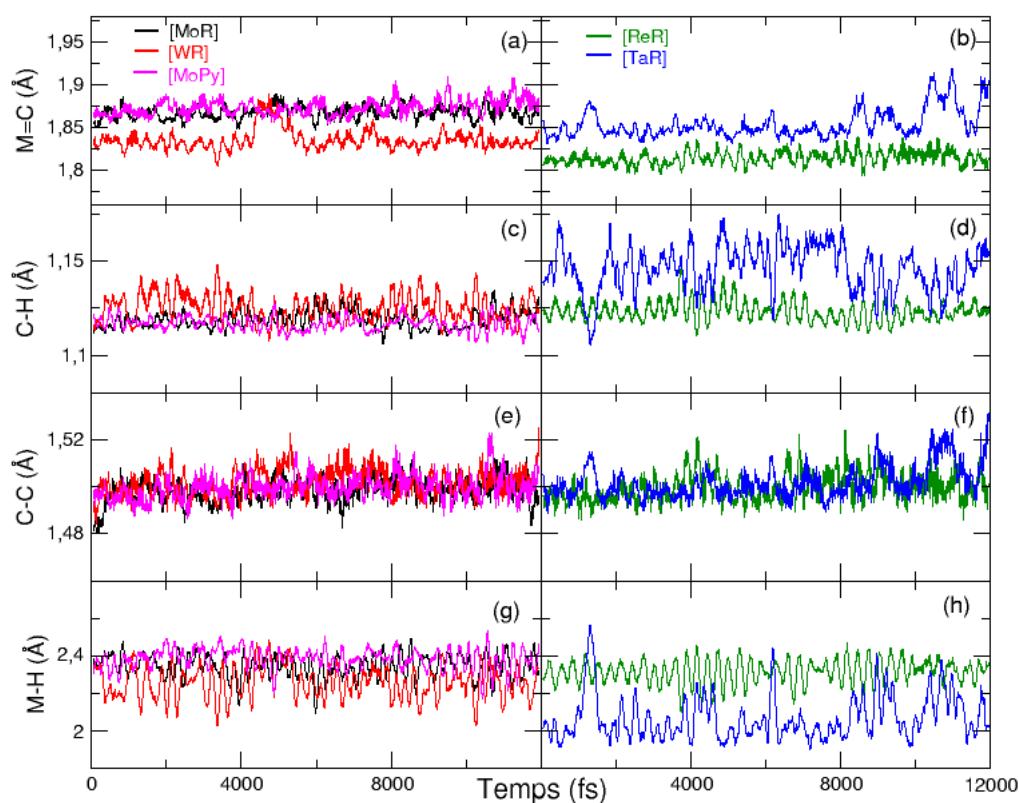


FIGURE 4.18 – Évolution des distances  $M=C$  (a, b),  $C-H$  (c, d),  $C-C$  (e, f) et  $M\cdots H$  (g, h) impliquant le carbone du ligand alkylidène pour les cinq complexes *simplifiés greffés sur silice* (trajectoire de 12 ps).

La distance  $C-H$  est équivalente pour les complexes [MoR], [MoPy] et [ReR], caractérisée par

une valeur moyenne de 1,12 Å et une faible amplitude d'oscillation (0,01 Å) (figure 4.18 (c) et (d)). Au contraire, pour le complexe [WR] cette même distance est plus longue (1,13 Å) et se distingue par une plus grande variation de 0,06 Å durant la simulation. Pour le complexe [TaR], la distance C-H est la plus longue avec une valeur moyenne de 1,15 Å et surtout la plus importante variation de cette distance (de l'ordre de 0,1 Å) au cours du temps.

La distance C-C(Me) est similaire pour tous les complexes à une valeur moyenne de 1,50 Å et distingue le comportement du complexe [TaR] pour lequel l'amplitude de l'oscillation est la plus importante (figure 4.18 (e) et (f)).

La distance M···H est similaire entre les complexes [MoR], [MoPy] et [ReR], à une valeur moyenne de 2,40 Å (figure 4.18 (g) et (h)). La distance W···H est plus courte, à 2,20 Å, et se distingue des autres complexes par une grande amplitude d'oscillation de 0,4 Å au cours de la simulation. Cette remarque signifie que l'interaction agostique serait plus forte pour le tungstène que pour ses analogues isoélectroniques [MoR] et isolobaux [ReR]. Cette différence n'avait pas été remarquée pour les structures d'équilibre (QM/MM) des complexes greffés sur silice (chapitre 3 section 5). Le complexe [TaR] se distingue des autres par une forte interaction agostique, où la distance Ta···H oscille autour d'une valeur moyenne de 2,10 Å et varie de 0,7 Å au cours du temps. L'évolution de la distance M···H est corrélée avec celle des autres distances (visible particulièrement pour le complexe [TaR]). En effet, une diminution de l'interaction agostique (la distance M···H augmente) va de pair avec une augmentation des distances M=C et C-C(Me) et une diminution de la distance C-H. Cette corrélation est cohérente, puisque le rapprochement de l'hydrogène sur le métal est formellement associé à un changement partiel d'hybridation, d'un carbone (alkylidène) de type sp<sup>2</sup> vers un type sp (vers une triple liaison).

L'évolution de ces distances au cours de la trajectoire met en évidence d'importantes oscillations pour le complexe [TaR]. Le complexe [WR] a un comportement similaire à [TaR], car les distances varient significativement au cours de la simulation. Les complexes [MoPy], [MoR] et [ReR] présentent de plus faibles variations de ces liaisons.

**Angles et rotation d'ensemble des complexes** La figure 4.19 représente l'évolution des angles  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$ , caractéristiques de l'interaction agostique,  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  et l'angle dièdre de rotation d'ensemble du complexe autour du site de greffage M···Si.

Comme il a déjà été remarqué pour les distances M···H (figure 4.18), l'angle  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$  est plus petit (80°) pour le complexe [TaR] et varie très fortement au cours de la trajectoire (variation de 40°) (figure 4.19 (b)). L'angle moyen  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{W}}$  est de 95° pour le tungstène et varie de 20° au cours du temps (figure 4.19 (b)). L'angle  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$  des autres complexes est d'environ 105°, ce qui est cohérent par rapport aux structures d'équilibre.

Les angles  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  varient entre 110 et 170° pour chaque complexe (figure 4.19 (c) et (d)), ce qui est synonyme d'une grande flexibilité du « bras » de greffage du complexe sur la silice. Cette variation implique des rapprochements complexe-silice. La variation de cet angle distingue deux comportements : soit des variations brusques, soit des variations douces



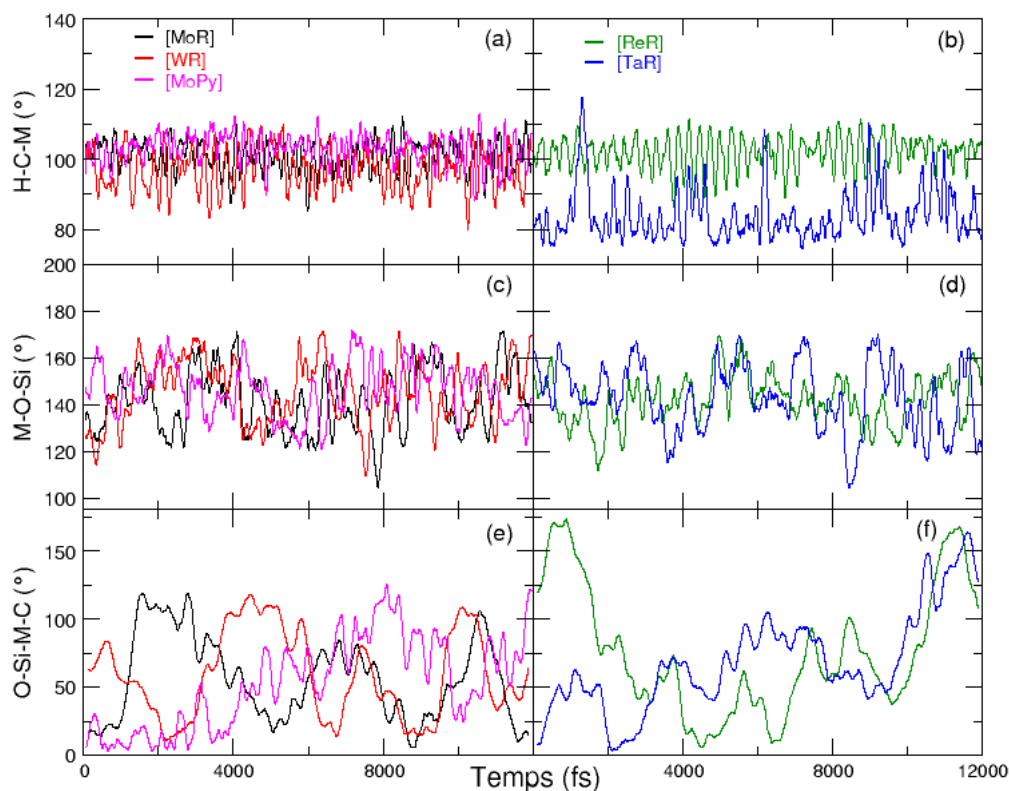


FIGURE 4.19 – Évolution des angles  $\widehat{\text{H}-\text{M}=\text{C}}$  (a, b),  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  (c, d) et l'angle dièdre de rotation du complexe autour du pied de greffage (e, f) pour les cinq complexes *simplifiés greffés sur silice* (trajectoire de 12 ps).

(oscillantes) de cet angle. L'angle  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  des complexes [MoR], [MoPy] et [TaR] oscille selon de brusques variations (diminution de  $20^\circ$ ), à l'opposé des complexes [WR] et [ReR] où la variation est plus douce (variation inférieure à  $10^\circ$ ).

L'angle dièdre, illustrant la rotation du complexe autour du pied de greffage, différencie encore deux groupes. Le complexe [ReR] semble être le plus mobile autour du pied de greffage et fait un tour complet pendant la durée de 12 ps (figure 4.19 (f)). Le complexe [TaR] est moins mobile que [ReR] pour un temps similaire. Les complexes [MoR], [MoPy] et [WR] sont, quant à eux, moins mobiles que [ReR] et [TaR]. Toutefois, il faut rappeler que ces comportements sont probablement dépendants des conditions initiales (le temps de simulation de 12 ps et l'orientation initiale où le complexe a un environnement particulier). Il est donc important de confirmer ces tendances par le calcul d'un plus grand nombre de trajectoires, ce qui est en cours.

**Les variations des distances interatomiques impliquant le ligand alkylidène sont les plus importantes au cours de la simulation pour le complexe [TaR] greffé sur silice. Le complexe supporté [ReR] semble être le plus mobile, en terme de rotation du complexe autour de l'axe  $\text{M}\cdots\text{Si}$ .**

#### 4.3.5.6 Influence de la taille des ligands pour l'estimation du CSA (systèmes simplifiés *versus* réels)

La table 4.8 regroupe l'anisotropie du déplacement chimique expérimentale et « dynamique » pour les systèmes *greffés simplifiés et réels* (obtenus pour les trajectoires de 12 ps).

Pour les complexes [MoR], [WR] et [ReR] supportés sur silice, le CSA « dynamique » est comparable pour les systèmes simplifiés et réels (écart inférieur à 20 ppm). La prise en compte des ligands réels par une approche QM/MM ne modifie pas significativement le CSA calculé pour le système simplifié.

Pour [MoPy], le CSA obtenu sur le système réel est de 210 ppm et diffère de 60 ppm par rapport au système simplifié (146 ppm). Malgré cette plus forte variation pour [MoPy], la prise en compte des ligands « réels » ne semble pas modifier significativement la valeur du CSA « dynamique » calculé pour les systèmes simplifiés.

M=C	$\delta_{aniso}^{exp}$	$\delta_{aniso}$	$\delta_{aniso}^{réel}$
[MoPy]	<b>318±3</b>	-146	210
[MoR]	<b>295±9</b>	193	180
[WR]	<b>174±4</b>	-94	-99
[ReR]	<b>125±6</b>	-105	97
[TaR]	<b>149±8</b>	-81	nd

TABLE 4.8 – Comparaison des CSA expérimentaux  $\delta_{aniso}^{exp}$  et « dynamiques » des complexes *greffés sur silice* entre *simplifiés*  $\delta_{aniso}$  et *réels*  $\delta_{aniso}^{réel}$  (obtenus sur une trajectoire de 12 ps,  $\delta$  en ppm, nd : non déterminé).

#### 4.3.5.7 Influence de la surface de silice pour l'estimation du CSA : cristobalite *versus* surface de silice amorphe

Il est légitime de se poser la question du rôle joué par le modèle représentant la surface de silice amorphe. Pour aborder ce problème, nous avons comparé les résultats précédents avec ceux obtenus par une représentation de la silice par la cristobalite, modèle périodique fréquemment utilisée pour la silice. Pour cela nous avons choisi la cristobalite, forme la plus traditionnelle de représentation de la silice. La table 4.9 regroupe les valeurs de CSA expérimentales et calculées sur ces deux modèles de silice : surface de silice amorphe et la cristobalite (pour une trajectoire de 12 ps).

Pour le complexe [ReR], la valeur du CSA est de -105 ppm avec un modèle de surface de silice amorphe, et de 101 ppm avec le modèle de cristobalite. Sachant qu'il faut considérer les valeurs absolues, il apparaît que pour ce complexe, le modèle retenu de la silice (amorphe *versus* cristobalite) n'a pas d'influence significative pour le CSA. Au total, les valeurs calculées sont en bon accord avec la valeur expérimentale de 125 ppm.

Pour le complexe [MoR], le CSA est de 145 ppm avec la cristobalite et de 193 ppm avec la silice amorphe. Cette différence de 50 ppm est significative. Le CSA obtenu sur le modèle de

silice amorphe est plus proche de la valeur expérimentale (295 ppm). La valeur pour [MoPy] n'a pas encore été obtenue.

Pour le complexe [TaR], les CSA « dynamiques » sur les deux modèles de silice diffèrent de 80 ppm (en valeur absolue). Sur le modèle cristallin, la valeur du CSA est de 160 ppm, ce qui est en meilleur accord avec la valeur expérimentale de 149 ppm que celui obtenu avec le modèle de silice amorphe (81 ppm). De la même manière, le CSA calculé pour le complexe [WR] sur le modèle de cristobalite est de 228 ppm plus proche de la valeur expérimentale de 149 ppm que celui obtenu avec la silice amorphe (94 ppm).

Au final, l'influence de la modélisation de la silice pour le CSA du carbone du ligand alkylidène des complexes greffés n'est pas encore claire. Il est fort possible qu'il est nécessaire d'avoir des trajectoires plus nombreuses dans les deux modèles pour clarifier ce point.

M=C	$\delta_{aniso}^{exp}$	$\delta_{aniso}$	$\delta_{aniso}^{cristobalite}$
[MoPy]	<b>318±3</b>	210	nd
[MoR]	<b>295±9</b>	193	145
[WR]	<b>174±4</b>	-94	228
[ReR]	<b>125±6</b>	-105	101
[TaR]	<b>149±8</b>	-81	160

TABLE 4.9 – Comparaison des CSA expérimentaux  $\delta_{aniso}^{exp}$  (**en gras**) et « dynamiques » sur les complexes *simplifiés greffés* soit sur un modèle de silice amorphe  $\delta_{aniso}$  ou sur un modèle de cristobalite  $\delta_{aniso}^{cristobalite}$  (trajectoire de 12 ps,  $\delta$  en ppm, nd : non déterminé).

**Les CSA « dynamiques » des complexes greffés sur silice semblent peu dépendants de la prise en compte des ligands réels. Par contre, il semblerait que la modélisation de la silice ne soit pas négligeable. Il est probablement nécessaire d'avoir plus de trajectoires pour mieux comprendre cette influence.**

#### 4.3.5.8 Conclusion sur cette étude dynamique des complexes simplifiés greffés sur la silice

Pour conclure sur l'étude dynamique des complexes greffés sur silice, nous avons calculé des CSA plutôt en bon accord avec les valeurs expérimentales, par la moyenne des quatre trajectoires de 4 ps. Pour les trajectoires de 12 ps, les CSA sont cohérents et reproduisent les différences observées expérimentalement entre les complexes, mais, il est clair qu'une seule trajectoire est loin d'être suffisante même si elle est plus longue. À cette étape de l'étude, la moyenne des composantes du tenseur, déterminées pour quatre orientations différentes du complexe, semble plus proche des valeurs expérimentales que celle obtenue à l'issue d'une seule trajectoire de 12 ps. Les structures explorées au cours des simulations de 4 ps peuvent conduire à « piéger » le complexe dans un minima local, ce qui entraîne des résultats différents entre chacune des trajectoires. Cependant, moyenniser les résultats de ces trajectoires permet d'obtenir une vision plus statistique de l'orientation du groupe alkylidène au cours du temps.

Une seule trajectoire de 12 ps n'est certainement pas suffisante pour prendre en compte les environnements différents du site de greffage, qui peuvent conduire à une orientation différente du groupement alkyldène par rapport à la surface de silice.

Nous avons également observé pour certains critères géométriques que le complexe de rhénium semble être le plus mobile de cette série de complexes étudiés, par une rotation globale du complexe autour de son pied de greffage. Cette rotation du complexe implique une réorientation du ligand alkyldène et donc du tenseur au cours de temps, et conduit à une diminution du CSA. Nous avons également observé des changements importants du mode de liaisons de l'alkyldène par participation de structures impliquant la liaison C-H dans des interactions agostiques, qui ont un rôle important à jouer sur la valeur du CSA.

Pour une meilleure vision des différents résultats de cette étude dynamique, les résultats sont résumés qualitativement au sein de la table 4.10. Deux systèmes sont encore en cours de calcul.

	[MoPy]	[MoR]	[WR]	[ReR]	[TaR]
L'étude « dynamique » (4 ps) reproduit-elle le CSA expérimental (4 trajectoires) ?	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
L'étude « dynamique » (12 ps) reproduit-elle le CSA expérimental (1 trajectoire) ?	Non	Non	Non	Oui	Non
Le complexe tourne-t-il autour de son pied de greffage ?	Non	Oui	Oui (+)	Oui (++)	Oui (+)
Les ligands réels ont-ils des conséquences sur le CSA ?	Oui	Non	Non	Non	
Existe-t-il une différence de CSA entre le modèle périodique et la silice amorphe ?		Oui	Oui	Non	Oui

TABLE 4.10 – Résumé des résultats de cette étude dynamique pour les complexes *greffés sur la silice* (OUI : différence entre les CSA est  $\leq$  à 30 ppm ; NON : différence des CSA est  $>$  30 ppm).

#### 4.3.6 Interprétation du comportement dynamique de la série de complexes alkyldènes supportés

Les résultats de la partie précédente ont montré que la méthodologie employée permet de reproduire de manière raisonnable les valeurs expérimentales de l'anisotropie de déplacement chimique RMN. L'évolution de quelques paramètres géométriques montre un comportement dynamique mettant en jeu deux types de mouvements distincts : des mouvements « intermoléculaires », associés à la réorientation du complexe vis-à-vis de la surface, et des mouvements « intramoléculaires », associées à des vibrations dans la première sphère de coordination

du métal. La première partie de ce paragraphe s'intéresse donc à ces mouvements de réorientation afin de mettre en évidence des interactions complexe-surface. Pour cela, nous analyserons quelques structures à l'aide de la méthode interprétative NCI, développée dans le chapitre 1 (section 3). La deuxième partie de ce paragraphe s'intéresse aux mouvements « intramoléculaires », notamment au lien existant entre certains modes de vibration et la modification des composantes principales du tenseur, révélant ainsi le rôle décisif de l'interaction  $\alpha$ -agostique pour l'estimation du CSA de certains systèmes.

#### 4.3.6.1 Mouvements « intermoléculaires » complexe-silice

D'après nos résultats, le complexe supporté [ReR] semble être le plus mobile de la série de catalyseurs étudiée. Les autres complexes peuvent également tourner autour de l'axe  $M \cdots Si$  mais de manière moins prononcée. Ces différences de rotation du complexe peuvent être liées à des interactions entre certains ligands et la surface de silice que nous souhaitons mettre en évidence dans cette partie.

#### Mobilité du complexe [ReR] : différence de comportement par rapport à [TaR]

**Rapprochement de la fonction alkyldène sur la surface de silice** La figure 4.20 représente les variations de la distance du carbone du ligand alkyldène par rapport au plan de la surface ( $d_{C-surface}$ ) et de l'angle  $O - \widehat{M} = C$  au cours des simulations (12 ps) pour les complexes simplifiés de rhénium et tantale greffés sur un modèle de silice amorphe. Cette étude permet de décrire comment l'alkyldène interagit avec la surface durant la simulation et ainsi change son environnement chimique, ce qui influe sur son CSA. Une analyse équivalente peut être faite pour tous les ligands pour comprendre quels groupes interagissent particulièrement avec la surface. La distance  $d_{C-surface} = 0$  correspond à la position z du silicium du bras de greffage.

#### Position du carbone de l'alkyldène par rapport à la surface

Au cours de la trajectoire, la distance du carbone (ligand alkyldène) par rapport à la surface varie de 1 à 4,5 Å pour le complexe [ReR] (figure 4.20 (a)) et de 3,5 à -1,5 Å pour [TaR] (figure 4.20 (b)). À une distance de 1 Å, la fonction alkyldène est proche de la surface de silice, ce qui est le cas à certains moments de la trajectoire pour ces deux complexes. Pour les complexes [ReR] et [TaR], cette distance peut varier de 1 Å au cours de la trajectoire, en d'autres termes le carbone peut s'éloigner et s'approcher de la surface pendant que le complexe tourne autour de son pied de greffage. La différence de comportement entre [TaR] et [ReR] se déroule à la fin de la trajectoire (vers 10 ps sur la figure 4.20 (b)), où la distance carbone-surface est de -1,5 Å pour [TaR]. Le ligand alkyldène du complexe [TaR] « plonge » vers la surface, ce qui explique la valeur négative obtenue pour cette distance. D'après les visualisations de la trajectoire, nous avons observé que cette valeur correspond à un rapprochement du groupement méthyle, porté par le ligand alkyldène, sur un anneau de taille 2 situé dans le voisinage du site de greffage. Ce comportement n'est pas observé pour le complexe [ReR].

### Variation de l'angle $\widehat{\text{O}-\text{M}-\text{C}}$ au cours de la simulation

L'évolution de l'angle  $\widehat{\text{O}-\text{M}-\text{C}}$  au cours du temps est également représentée sur la figure 4.20 (c) et (d) pour ces deux complexes. Elle, aussi, permet d'analyser les rapprochements de l'alkylidène sur la surface. La variation de cet angle au cours de la simulation oscille entre deux valeurs extrêmes de  $90^\circ$  et  $140^\circ$  pour les deux complexes. La valeur moyenne de cet angle est de  $115^\circ$  pour [ReR] et [TaR], en accord avec la valeur obtenue pour les structures d'équilibre de  $110^\circ$  (chapitre 3). Les deux mouvements (position et angle) analysés, ici, semblent être corrélés mais parfois les brusques rapprochements du carbone sur la surface ne sont pas directement liés par une variation de l'angle  $\widehat{\text{O}-\text{M}-\text{C}}$ . D'autres mouvements, comme la modification de l'angle du bras de greffage  $\widehat{\text{M}-\text{O}-\text{Si}}$  et la distance  $\text{M}\cdots\text{Si}$ , sont également des facteurs expliquant le rapprochement du ligand alkylidène par rapport à la surface.

Les brusques variations observées montrent que le complexe [ReR] interagit plus avec la surface que son analogue [TaR] au cours du temps. La différence de comportement de ces deux complexes au voisinage de l'anneau de taille 2 est également à remarquer (le groupement méthyle dans le cas de [ReR] n'interagit pas autant que celui de [TaR]). Il est clair que l'environnement chimique, et donc les réponses RMN varient de manières différentes pour les divers complexes.

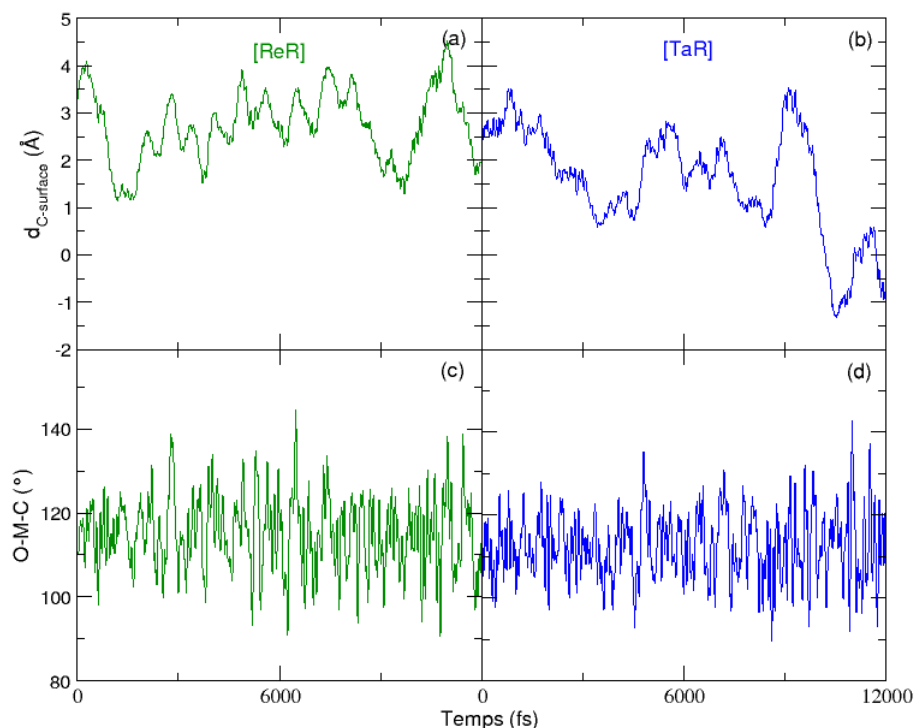


FIGURE 4.20 – Évolution de la distance entre le carbone de la fonction alkylidène et le plan moyen de la surface ( $d_{\text{C-surface}} = 0$  correspond à la position  $z$  du Si du « bras » de greffage illustrant le plan moyen de la surface) et évolution de l'angle  $\widehat{\text{O}-\text{M}-\text{C}}$  pour les complexes simplifiés [ReR] et [TaR] greffés sur silice (trajectoire de 12 ps).

**Isomères syn et anti : une différence entre les complexes [TaR] et [ReR] au cours de la simulation de dynamique moléculaire**

La rotation de la liaison  $M=C$  est possible pour le complexe [TaR], permettant le passage d'un pseudo isomère syn à anti (chapitre 3 figure 3.10) avec une faible barrière d'énergie calculée à 4,2 kcal/mol (cette barrière a été déterminée pour les systèmes *moléculaires*). L'hydrogène de la fonction alkylidène peut donc être dirigé vers la surface ou à son opposé au cours de la simulation. Cela n'est pas le cas pour les autres complexes. Par exemple, la barrière énergétique de rotation autour de la liaison  $Re=C$  a été déterminée à 29,1 kcal/mol pour le système *moléculaire*, valeur beaucoup plus élevée que celle obtenue pour [TaR]. Cette barrière confirme les observations au cours des simulations : aucune rotation n'est observée autour de cette liaison  $Re=C$ . L'isomère syn est le seul observé, plus stable que l'isomère anti (chapitre 3 table 3.2). Puisque la rotation autour de la liaison  $Re=C$  est énergétiquement difficile, les systèmes  $\pi$  du complexe [ReR] peuvent rester parallèles par rapport à la surface pendant toute la dynamique et le mouvement principal consiste en un éloignement et un rapprochement. Comme ce complexe a deux systèmes  $\pi$  (alkylidène et alkylidyne) assez équivalents, la dynamique permet à ces deux fonctions de se rapprocher de la surface, soit simultanément, soit en alternance.

**Analyses NCI promoléculaire : quelles interactions ?** La figure 4.21 est l'analyse NCI promoléculaire du complexe [ReR] réalisée sur une structure particulière (« snapshot ») de la trajectoire : les ligands alkylidyne et alkylidène sont simultanément proches de la surface de silice. Cette analyse NCI permet de détecter les zones d'interactions faibles en évaluant le gradient réduit de la densité, comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 1. Ici, le NCI promoléculaire s'appuie uniquement sur la structure (les positions des atomes) et les densités atomiques pour révéler les zones d'interactions non covalentes.

D'après la figure 4.21, les interactions ligands (alkylidyne ou alkylidène)-surface font intervenir les hydrogènes des groupements méthyles et les carbones de ces deux fonctions chimiques. En effet, les nappes bleues sont des interactions attractives entre les hydrogènes des méthyles et les oxygènes de la surface. De plus, des nappes vertes sont également présentes en dessous des carbones de la fonction alkylidyne, mais également de la fonction alkylidène. Elles apparaissent impliquer les oxygènes et siliciums de la surface. Ces interactions de dispersion ont déjà été observées pour le complexe analogue de rhénium avec un modèle de cage représentant la silice (chapitre 1 section 5). Ces interactions suggèrent la présence d'interactions attractives entre les liaisons C-H et les zones riches en électrons. Ces interactions de type liaison hydrogène non classiques apparaissent dans de très nombreuses situations [276]. Il serait intéressant de moyenniser ces interactions sur la dynamique comme cela semble possible avec la méthode *average* NCI [277]. L'analyse NCI promoléculaire pour le complexe [TaR] n'est pas représentée ici, les interactions du ligand alkylidène-surface étant de même nature que celles de [ReR].

Le complexe [ReR] semble être le plus mobile de cette série de complexes étudiée. Cette mobilité n'empêche pas des interactions intermoléculaires attractives ou de dispersion entre les ligands et la surface. Le complexe [TaR] est moins mobile que le complexe [ReR] et des in-

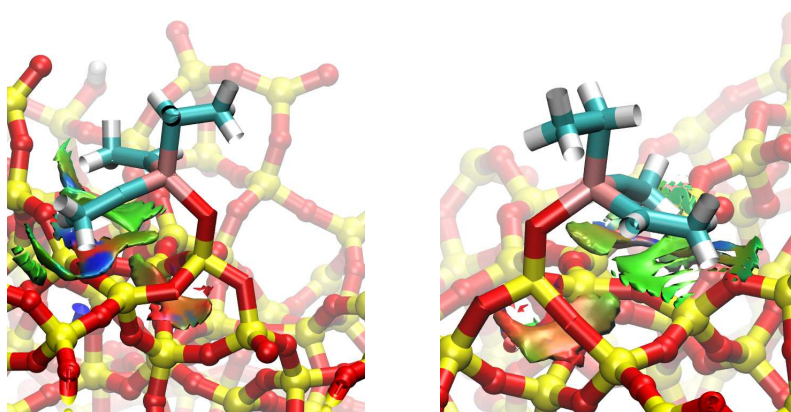


FIGURE 4.21 – Image NCI promoléculaire d'une configuration du complexe  $[ReR]$  simplifié supporté sur silice où les ligands alkyldyne et alkyldène sont proches de la surface de silice (deux visions différentes).

teractions attractives ligands-surface sont également présentes. Malheureusement, différencier l'intensité de ces interactions entre  $[ReR]$  et  $[TaR]$  n'est pas possible avec cette analyse interprétative NCI.

**Le comportement dynamique des complexes  $[ReR]$  et  $[TaR]$  montre que la fonction alkyldène interagit avec la surface de silice : cependant pour  $[ReR]$  les interactions impliquent autant l'alkyldène que l'alkyldyne, ce qui conduit à des mouvements de balancier. Ces mouvements sont associés à des interactions attractives et non covalentes entre les ligands du complexe et la silice.**

**Quelle est la différence entre les complexes isoélectroniques :  $[WR]$  et  $[MoR]$  ?**

Les complexes  $[MoR]$  et  $[WR]$  semblent avoir une mobilité différente du complexe  $[ReR]$  et semblent tourner moins autour de leur site de greffage. D'après les simulations, le complexe  $[WR]$  est peut-être plus mobile que son analogue isoélectronique  $[MoR]$ . Ces deux complexes se différencient uniquement par la nature du métal (Mo : 4d et W : 5d). Pour ces deux systèmes, les CSA théoriques « statiques » déterminés à partir des structures d'équilibre sont similaires, contrairement à ce qui est obtenu par dynamique moléculaire. Nous allons donc essayer d'interpréter ces différences.

**Rapprochement des ligands alkyldène et imido de la surface de silice** La figure 4.22 représente l'évolution de la distance au plan moyen de la surface pour deux atomes : le carbone du ligand alkyldène ( $d_{C-surface}$ ) et, l'azote de la fonction imido ( $d_{N-surface}$ ) au cours de la simulation pour les complexes du molybdène ( $[MoR]$  et  $[MoPy]$ ) et de tungstène ( $[WR]$ ).

**Position du carbone de l'alkyldène par rapport à la surface**

D'après la figure 4.22 (a) et (b), la position de l'alkyldène est similaire entre les complexes  $[MoR]$  et  $[WR]$ , c'est-à-dire le carbone est plutôt éloigné de la surface (distance maximale de



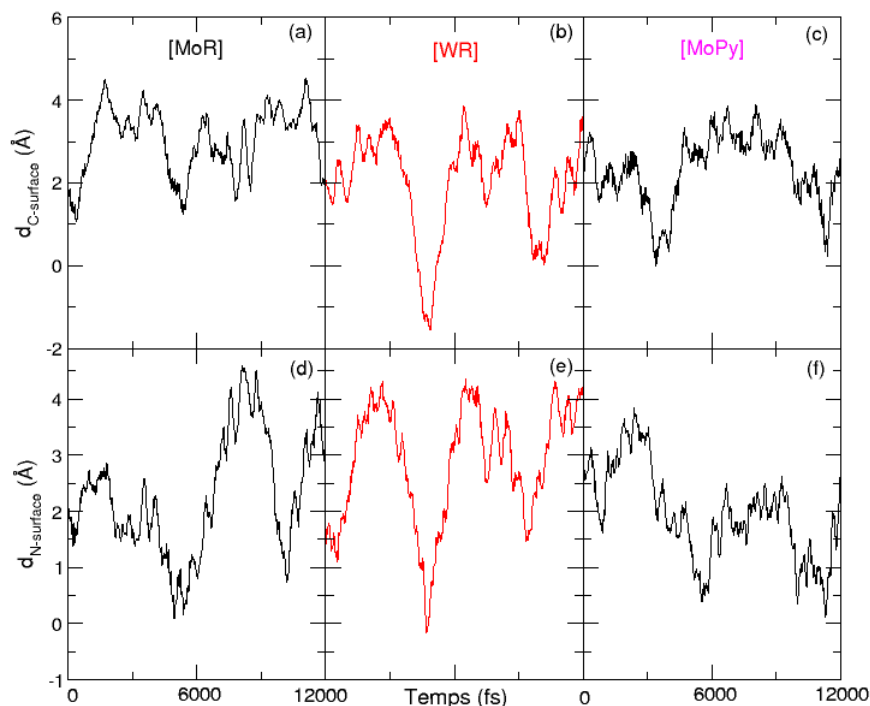


FIGURE 4.22 – Évolution de la distance au plan moyen de la surface de l'atome de carbone de la fonction alkylidène  $d_{C-surface}$  ((a), (b), (c)) et de l'azote de la fonction imido  $d_{N-surface}$  ((d), (e), (f)) pour les complexes *simplifiés greffés sur silice* [MoR], [WR] et [MoPy] au cours des simulations de 12 ps.

4 Å de la surface) et peut s'en rapprocher (variation de la distance de 1 à 4 Å). Les positions extrêmes sont donc analogues à celles obtenues pour [ReR], mais les complexes du molybdène et tungstène passent plus de temps en maintenant une distance élevée entre le carbone et la surface.

La seule distinction entre les complexes [MoR] et [WR] est le brusque rapprochement de la position du carbone entre 3 et 6 ps pour [WR] (figure 4.22 (b)), « plongeant » vers la surface (-1,5 Å). Comme pour le complexe [TaR], cette forte diminution de la distance  $d_{C-surface}$  est associée au rapprochement du groupement méthyle du ligand alkylidène d'un anneau de taille 2. Ce rapprochement carbone-anneau n'est pas observé pour [MoR] car le complexe n'a pas suffisamment tourné autour de son site de greffage pour que le ligand alkylidène soit au voisinage de l'anneau de taille 2.

Le complexe [MoPy] semble être le moins mobile de ces trois complexes et présente un comportement similaire à [MoR].

### Position de l'azote de l'imido par rapport à la surface

La figure 4.22 ((d), (e) et (f)) décrit les variations de la distance de l'atome d'azote de la fonction imido par rapport au plan moyen de la surface. Au cours de la trajectoire, cette distance varie de 0 à 4,5 Å pour les complexes [MoR] et [WR] (0 à 4 Å pour [MoPy]). Cependant, une différence entre les complexes [MoR] et [WR] est remarquable : la distance

$d_{N-surface}$  est plutôt comprise entre 0 et 3 Å pour [MoR] (figure 4.22 (d)) et entre 2 et 4 Å pour [WR] (figure 4.22 (e)). En d'autres termes, le ligand imido de [MoR] est plus proche de la surface de silice au cours de la simulation, ce qui n'est pas le cas pour le complexe [WR]. Cela corrèle avec la mobilité plus grande pour [WR] sans toute fois l'interpréter.

Le système [MoPy] est composé de deux groupes azotés comportant un système  $\pi$  : les ligands imido ( $\equiv N-Ar$ ) et pyrrolyle ( $-NC_4H_4$ ). Ces deux groupes ont des interactions similaires avec la surface. Le comportement dynamique du complexe [MoPy] a des similarités avec [MoR], mais on peut noter que la position de l'azote du ligand imido pour [MoPy] est plus souvent proche de la surface que celle de son analogue [MoR] (figure 4.22 (f)).

De manière générale, les deux systèmes isoélectroniques ([MoR] et [WR]) doivent une partie de leur comportement à la présence du groupe imido aryle. Le ligand imido aryle est plus loin de la surface dans le cas du complexe [WR], ce qui semble permettre une rotation plus forte de l'ensemble du complexe par rapport au pied de greffage. Cela donne également à l'alkylidène l'occasion d'être plus en interaction avec la surface dans le cas de [WR]. Pour [MoR], la faible mobilité de ce système est peut-être une conséquence de la proximité de la fonction imido (via l'aryle) de la surface. Ce rapprochement aryle-surface peut empêcher le complexe de tourner autour de l'axe  $M \cdots Si$ . Il n'est pas encore clair pour quelles raisons le molybdène permet à l'imido de se rapprocher plus de la surface.

**Analyses NCI promoléculaire : quelles interactions ?** L'analyse NCI promoléculaire a été réalisée pour deux structures extraites des simulations des complexes [MoR] et [WR], dont le résultat est représenté sur la figure 4.23 afin de décrire les interactions faibles.

Les interactions mises en jeu sont attractives (nappe bleue) entre les hydrogènes de l'aryle et les oxygènes de la surface de silice d'après la figure 4.23 (gauche). Des interactions de type dispersion (nappe verte) entre ces hydrogènes et les oxygènes de la surface sont également observées lorsque le groupement aryle est éloigné de la surface (figure 4.23 (droite)). Par ailleurs, comme pour le complexe [ReR], des interactions attractives existent entre les hydrogènes du méthyle du ligand alkylidène et les oxygènes de la surface d'après la figure 4.23. Le carbone du ligand alkylidène est également impliqué dans des interactions de dispersion avec la silice. Comme dans le cas des études préliminaires (modèle moléculaire de la silice dans le chapitre 1), les interactions entre le complexe et la surface de silice sont de nature attractives, avec des « liaisons hydrogène » et des interactions de type van der Waals.

Les interactions attractives et de van der Waals entre certains hydrogènes et les oxygènes de la surface sont suggérées par l'analyse NCI promoléculaire. Cependant, d'un point de vue électronique, il semble difficile de distinguer ces deux complexes car leur seule et unique différence est le métal (4d ou 5d). Il n'est pas possible d'interpréter ces interactions uniquement sur la différence de métaux.

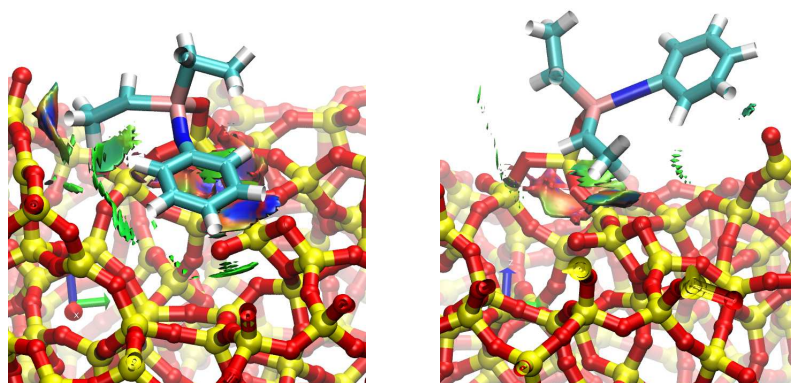


FIGURE 4.23 – Images NCI promoléculaire d’une configuration extraite des trajectoires pour les complexes *simplifiés greffés sur silice* [MoR] (gauche) et [WR] (droite) (trajectoire de 12 ps).

**Les différences de mobilité des complexes supportés [MoR] et [WR] pourraient être dues à une plus grande proximité entre l’aryle imido et la surface. Mais les causes de cette distance moyenne plus courte ne sont pas claires.**

**Effet des ligands tertio-butyles** La prise en compte explicite des substituants tertio-butyles pour les simulations de dynamique moléculaire a un faible impact sur la valeur du CSA (table 4.8). Au niveau des interactions « intermoléculaires », l’inclusion des ligands réels engendrent plus d’interactions entre le complexe et la surface de silice, associés à la plus grande taille des ligands. La figure 4.24 est un exemple d’analyse NCI promoléculaire pour une structure du complexe [MoR] avec les ligands « réels ». D’après cette analyse, les nappes impliquant un groupement tertio-butyle du ligand alkylidène sont plus larges et indiquent des interactions attractives entre les hydrogènes et les oxygènes de la surface. Des interactions de dispersion sont également à observer entre les carbones (du ligand alkylidène) et la surface de silice.

Les ligands réels augmentent a priori les interactions complexe-surface. Mais ces interactions n’influencent pas directement l’estimation de l’anisotropie du déplacement chimique, car la rotation globale des complexes autour de la liaison  $M \cdots Si$  est similaire entre les systèmes réels et simplifiés.

Par la suite, nous allons nous intéresser aux mouvements « intramoléculaires » qui affectent également le CSA et plus particulièrement l’interaction  $\alpha$ -agostique.

#### 4.3.6.2 Mouvements « intramoléculaires »

**Retour sur l’orientation du tenseur** L’orientation du tenseur de blindage pour l’atome de carbone du ligand alkylidène a été directement corrélée aux liaisons  $\sigma$  et au système  $\pi$ , par des calculs DFT réalisés pour les structures d’équilibre [10]. La figure 4.25 représente l’orienta-

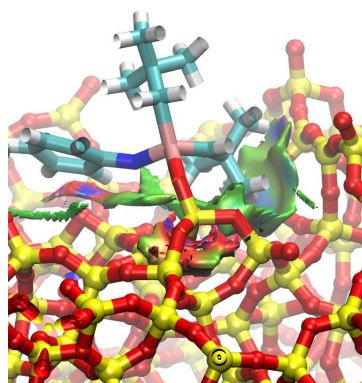


FIGURE 4.24 – Analyse NCI promoléculaire pour le complexe [MoR] *réel greffé sur silice* réalisée sur une structure extraite de la trajectoire de 12 ps.

tion de ce tenseur sur la fonction alkyldène de chaque complexe et les composantes principales calculées pour les structures d'équilibre des systèmes moléculaires simplifiés (table 4.1).

L'orientation des trois axes du tenseur dans le cas de [ReR] est différente de celle de tous les autres complexes. La composante  $\sigma_{11}$ , déterminant le CSA, est orientée le long de la liaison  $\sigma$  C-H pour tous les complexes (vert figure 4.25). Pour [MoPy], [MoR], [WR] et [TaR], la composante  $\sigma_{22}$  (rouge figure 4.25) est orientée le long du système  $\pi$  M=C et le blindage  $\sigma_{33}$  (bleu) est orienté le long de la liaison  $\sigma$  M=C. Pour le complexe [ReR], ces deux dernières composantes sont inversées c'est-à-dire la composante  $\sigma_{22}$  est orientée le long de la liaison  $\sigma$  M=C et la composante  $\sigma_{33}$  le long du système  $\pi$  M=C.

D'après les valeurs théoriques des composantes du tenseur de blindage, la forme de l'ellipsoïde, caractéristique de l'anisotropie du déplacement chimique, est similaire pour les systèmes [MoR] et [WR], à savoir un ellipsoïde allongé le long de la liaison C-H. Le complexe [MoPy] se distingue par une forme allongée le long de la liaison C-H mais aplatie suivant le système  $\pi$  M=C. Pour le complexe [TaR], l'ellipsoïde est plus proche d'une sphère aplatie, les valeurs du blindage étant « proches » le long de la liaison C-H et M=C, et aplati suivant le système  $\pi$ . Le complexe [ReR] se caractérise par un ellipsoïde allongé le long de C-H et aplati le long de la liaison  $\sigma$  M=C.

#### **Corrélation des composantes principales du tenseur en fonction de la sphère de**

**coordination autour du métal** Suite à cette analyse de l'orientation des tenseurs, les composantes principales du tenseur obtenues pour chaque structure au cours de la trajectoire ont été corrélées avec les paramètres géométriques décrivant la coordination autour du métal (distances M=C, C-H et M...H) au cours du temps. Il s'agit de déterminer si et comment ces changements géométriques influencent les trois composantes du tenseur instantanées (fréquence, intensité). Cette analyse est uniquement qualitative à ce niveau. Il est aussi nécessaire de déterminer l'orientation de ces trois composantes (en cours).

La figure 4.26 représente ces corrélations pour le complexe [TaR], pour lequel les changements

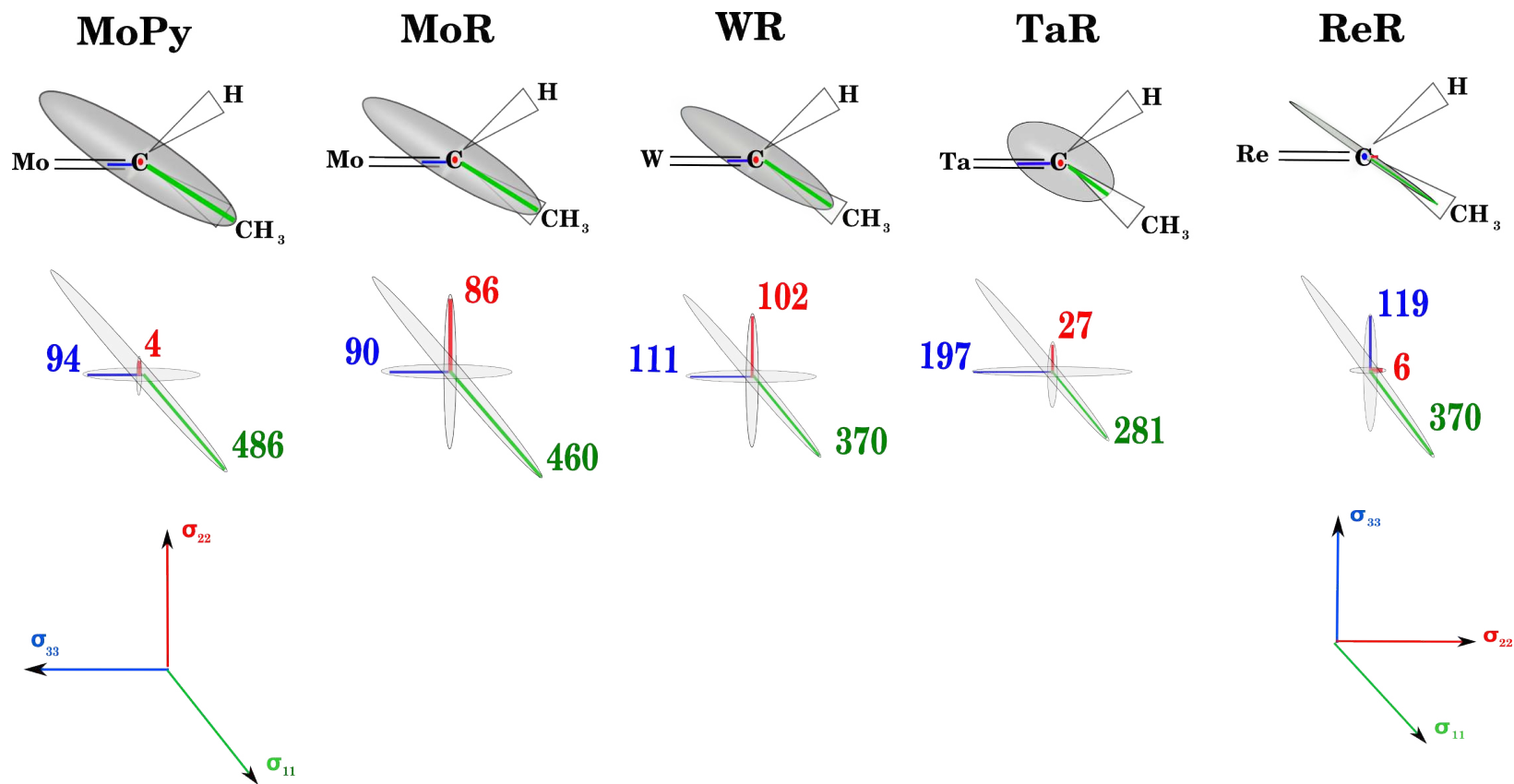


FIGURE 4.25 – Représentation schématique de l'orientation des tenseurs pour chaque complexe dans le plan de la liaison  $\sigma$  M=C et les composantes principales (blindage  $\sigma$ ) de ces tenseurs.

de la sphère de coordination varie le plus au cours de la simulation. Nous avons donc recherché s'il existait une corrélation entre la composante principale  $\delta_{11}$  et les distances C-H et Ta $\cdots$ H, puisque cette composante est dans la direction de C-H. La distance Ta $\cdots$ H a été également prise en compte car le complexe [TaR] se caractérise par une interaction  $\alpha$ -agostique d'après nos résultats sur les structures issues de la simulation de dynamique moléculaire ou sur les structures d'équilibre. La dernière composante  $\delta_{33}$  a été examinée en recherchant des corrélations avec la distance Ta=C.

La composante principale  $\delta_{11}$  suit les variations de la distance H $\cdots$ Ta (figure 4.26). Par exemple à 1 ps,  $\delta_{11}$  augmente d'environ 250 ppm (initialement à 300 ppm passe à 550 ppm). Cette augmentation se produit également pour la distance Ta $\cdots$ H (élongation de la liaison de 0,8 Å). Cette relation entre  $\delta_{11}$  et la distance Ta $\cdots$ H n'est cependant pas présente sur toute la trajectoire. De plus, la distance C-H oscille avec une amplitude de 0,1 Å et les variations de cette distance peuvent corrélérer avec la distance Ta $\cdots$ H. Les relations entre la composante  $\delta_{22}$  et la distance  $d_{C-surface}$ , et la composante  $\delta_{33}$  et la distance Ta=C ne sont pas visibles sur la figure 4.26.

**Les modifications de la sphère de coordination du métal avec en particulier la présence de l'interaction agostique semble influencer fortement le CSA surtout pour le complexe [TaR] : la composante principale (déterminant le CSA) corrèle avec la liaison Ta $\cdots$ H, caractéristique de l'interaction  $\alpha$ -agostique.**

Par ailleurs, les composantes  $\delta_{11}$  et  $\delta_{33}$  ont des comportements comparables et augmentent (diminuent) sur les mêmes périodes mais avec des amplitudes différentes. La composante  $\delta_{11}$  oscille au cours du temps entre 300 et 600 ppm,  $\delta_{33}$  variant d'environ 100 ppm. La distance Ta $\cdots$ H ( $\delta_{11}$ ) corrèle avec la distance Ta=C ( $\delta_{33}$ ) est cohérente : lorsque l'atome d'hydrogène se rapproche du métal, le carbone de la fonction alkyldène (initialement d'hybridation  $sp^2$ ) adopte un caractère de type « sp », associé à une diminution de la distance Ta=C. De la même manière, une relation existe entre les composantes  $\delta_{11}$  et  $\delta_{22}$  qui semblent évoluer en opposition de phase. Toutefois, la composante  $\delta_{22}$  est reliée au système  $\pi$  de la liaison M=C, ne pouvant être démontré avec un paramètre géométrique.

Notre choix de présenter les corrélations entre les composantes du tenseur et les distances impliquant le carbone (du ligand alkyldène) pour le complexe [TaR] n'est pas anodin. Ce complexe est le seul de la série de complexes étudiée pour lequel ces corrélations sont claires. Pour les autres complexes la composante  $\delta_{11}$  est aussi dirigée dans le plan M-C-H et est donc influencé par la distance M $\cdots$ H. Mais les autres composantes de ces complexes ne varient pas autant que celles de [TaR] (les amplitudes d'oscillation pour les autres complexes sont inférieures à 50 ppm pour  $\delta_{22}$  et  $\delta_{33}$ ). De plus, il ne semble pas y avoir de lien entre la distance M=C et la distance entre l'atome de carbone du ligand alkyldène et la surface. Ces relations composantes-paramètres géométriques sont complexes et difficile à mettre en évidence. Par contre, le rôle de l'interaction  $\alpha$ -agostique sur les paramètres RMN, semble le plus clair. Nous allons développer ce point par la suite.

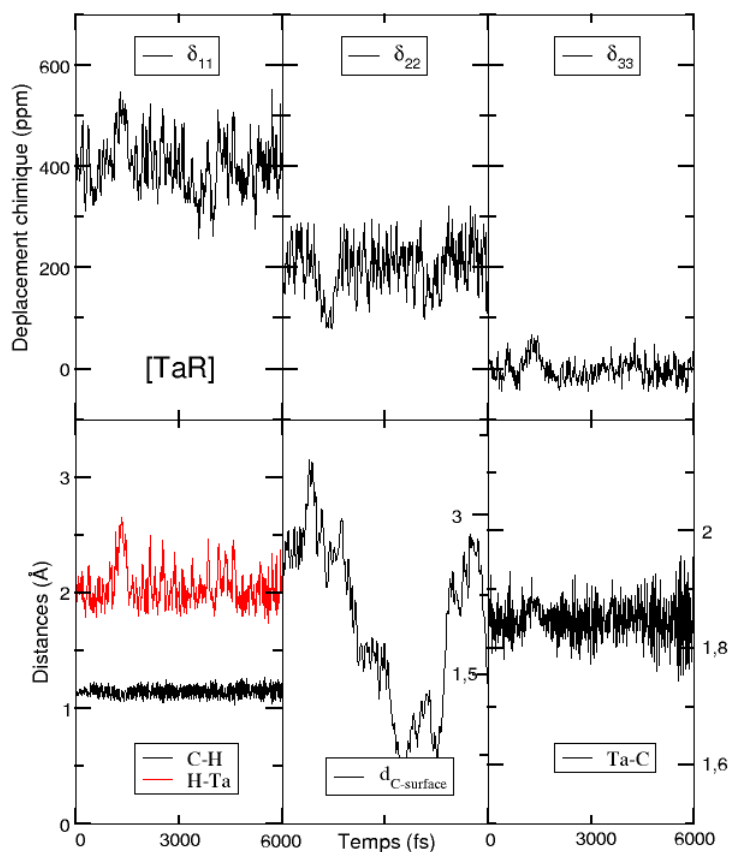


FIGURE 4.26 – Évolution des composantes principales « instantanées » du tenseur (déplacement chimique en ppm) et de quelques paramètres géométriques (distances pour des liaisons ou entre le carbone du ligand alkylidène et la surface) pour le *complexe simplifié greffé sur silice* [TaR] au cours de la simulation (6 ps représenté).

**Interaction  $\alpha$ -agostique** Les interactions  $\alpha$ -agostiques sont des interactions faibles intramoléculaires, impliquant le métal déficient en électron et la liaison C-H, agissant comme un donneur d'électrons. Dans notre cas, l'interaction agostique concerne la liaison C-H de l'alkylidène. Ces interactions peuvent être caractérisées en RMN par une constante de couplage  $J_{C-H}$  plus basse que celle d'une liaison C-H sans interaction avec le métal. Elles sont aussi accompagnées par une augmentation de l'angle  $\widehat{M=C-R}$ , où R est un substituant du carbone  $sp^2$ . La première étude théorique sur la base d'une étude orbitale date des années 1980 et a concerné des complexes de tantale, tungstène et niobium dont les structures avaient été déterminées par diffraction des rayons-X [278].

**Coût énergétique de l'interaction  $\alpha$ -agostique** Les complexes alkylidènes de cette étude ont en commun leur groupe alkylidène et leur lien avec la surface de silice mais diffèrent par la nature des deux autres ligands. Dans le cas de [TaR], les deux autres ligands sont des groupes alkyles alors que dans les autres complexes, un de ces deux ligands est lié au métal

par une liaison multiple (imido pour [MoR] et [WR] ou alkyldyne pour [ReR]). Sachant que les liaisons multiples contribuent à donner plus de densité électronique au métal qu'une simple liaison  $\sigma$ , et que l'interaction agostique est plus forte lorsque le métal est le déficient en électron, il apparaît clairement que le complexe [TaR] est celui qui favorise le plus l'interaction  $\alpha$ -agostique. Plutôt que de faire une analyse de densité électronique, nous avons démontré ci-dessous par un critère énergétique que [TaR] favorise l'interaction agostique.

La figure 4.27 représente le coût énergétique de la formation de cette interaction pour les cinq complexes *moléculaires réels*. L'angle  $\widehat{\text{Ta}=\text{C}-\text{H}}$  sur la structure d'équilibre est de  $89^\circ$  (chapitre 3 section 5 table 3.3) rendant compte d'une interaction déjà présente. Le coût énergétique pour diminuer l'angle  $\widehat{\text{Ta}=\text{C}-\text{H}}$  de  $20^\circ$  (passage de  $90^\circ$  à  $70^\circ$ ) est « seulement » de 3 kcal/mol, ce qui corrobore la formation de cette interaction  $\alpha$ -agostique à température ambiante. Une déformation analogue demande plus d'énergie dans le cas des autres métaux : diminuer l'angle  $\widehat{\text{M}=\text{C}-\text{H}}$  de  $20^\circ$  à partir de la valeur d'équilibre de  $105^\circ$  coûte 5 kcal/mol pour [MoR], [MoPy] et [WR] et 8 kcal/mol pour [ReR].

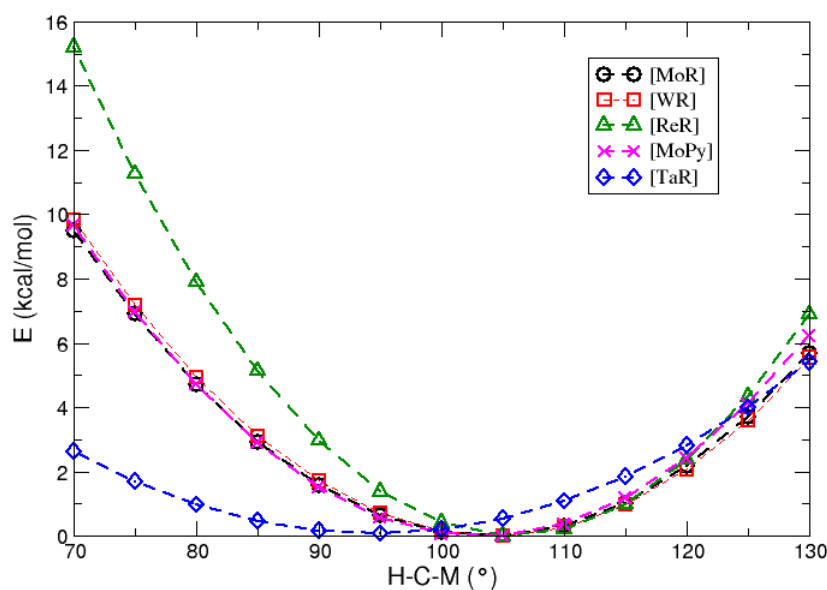


FIGURE 4.27 – Coût énergétique associée à la formation de l'interaction  $\alpha$ -agostique pour les complexes moléculaires réels.

#### Corrélation interaction agostique et anisotropie du déplacement chimique (CSA)

La figure 4.28 représente l'évolution des composantes principales du tenseur ((a), (b), (c)), ainsi que les déplacements chimiques isotropes (d) et anisotropes (e) en fonction de l'angle  $\widehat{\text{H}-\text{C}=\text{M}}$  déterminée pour les *complexes moléculaires réels*. D'après la figure 4.28 (e), l'anisotropie du déplacement chimique diminue avec la formation de l'interaction agostique.



En effet, lorsque l'angle d'équilibre de  $105^\circ$  diminue de  $10^\circ$ , le CSA diminue de 15 ppm pour les complexes de Mo, de 10 ppm pour [WR] et [ReR]. Dans le cas de [TaR], le passage d'un angle de  $90^\circ$  à  $80^\circ$  provoque une diminution de 30 ppm du CSA. Le faible coût énergétique de formation de l'interaction agostique est donc associée à une forte chute de l'anisotropie du déplacement chimique. Le lien CSA-interaction  $\alpha$ -agostique est directement corrélé à la composante  $\delta_{11}$  qui a la même tendance que le CSA (diminution avec la formation de l'interaction agostique). D'après l'orientation du tenseur (figure 4.25), la composante  $\delta_{11}$  est orientée le long de la liaison C-H, par conséquent elle est dépendante de cette interaction intramoléculaire. La composante  $\delta_{22}$ , associée au système  $\pi$ , augmente avec la formation de cette interaction agostique (faible variation dans le cas du [ReR]).

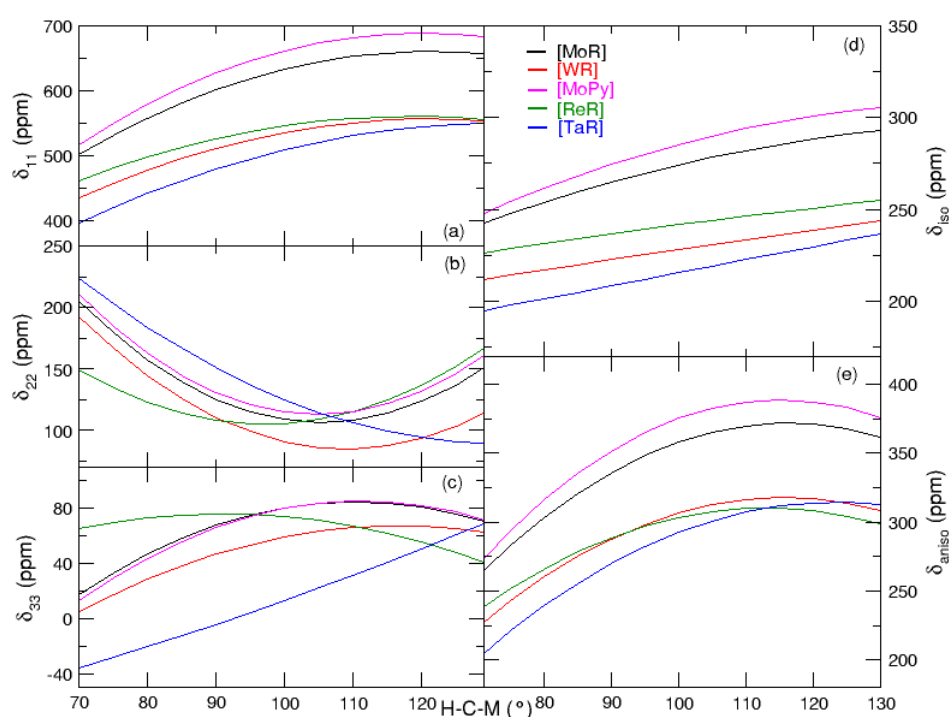


FIGURE 4.28 – Corrélation des déplacements chimiques et de l'angle  $\widehat{\text{H-C-M}}$  pour les complexes moléculaires réels.

**Influence de la surface de silice amorphe sur l'interaction  $\alpha$ -agostique** Les études préliminaires sur les structures d'équilibre QM/MM avaient mis en évidence qu'en présence de la surface de silice amorphe l'interaction agostique était accentuée (chapitre 3 section 5). La figure 4.29 présente la variation de l'angle  $\widehat{\text{H-C-M}}$  au cours de la dynamique (1<sup>ère</sup> ps) pour les systèmes simplifiés moléculaires et greffés sur silice.

La valeur d'équilibre de l'angle  $\widehat{\text{H-C-M}}$  comprise entre  $100$ - $105^\circ$  est comparable entre les complexes moléculaires et leurs analogues supportés pour [MoR], [MoPy] et [ReR]. Néanmoins, cet angle atteint plus souvent une valeur de  $90^\circ$  lorsque la surface de silice est présente.

Pour les systèmes [WR] et [TaR], l'angle  $\widehat{\text{H-C-M}}$  diminue de  $10^\circ$  pour les complexes

supportés par rapport à leurs analogues moléculaires. Pour [WR] l'angle moyen pour le système moléculaire est de  $105^\circ$  et diminue à  $95^\circ$  pour le système supporté. Cet angle atteint souvent  $80^\circ$  au cours de la simulation ce qui n'est pas observé pour le système moléculaire. Pour rappel, le CSA calculé de [WR] était éloigné de la valeur expérimentale lorsque le modèle moléculaire était considéré. L'introduction de la surface conduit à une valeur de CSA théorique plus proche de la valeur expérimentale. Pour [TaR], la valeur moyenne de cet angle est de  $90^\circ$  pour le système moléculaire en accord avec la valeur d'équilibre, et de  $80^\circ$  lorsque le système est supporté.

L'interaction  $\alpha$ -agostique devient plus importante en présence de la surface de silice, et de la nature du complexe, car un angle de  $90^\circ$  (synonyme de la présence de cette interaction) est plus facilement atteint pour le système supporté. L'origine de cet effet n'est pas évident.

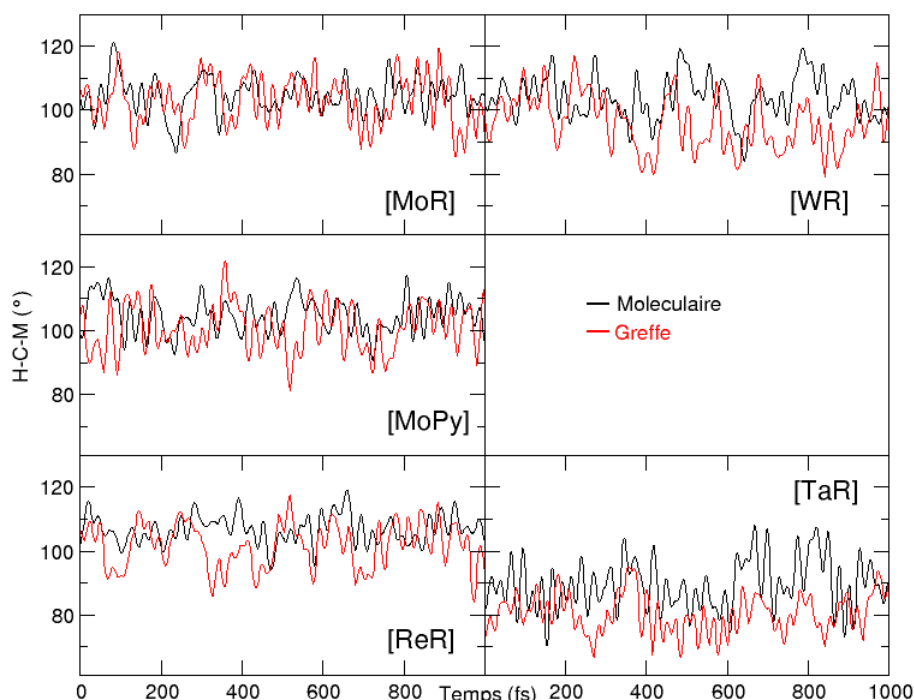


FIGURE 4.29 – Comparaison de l'angle  $\widehat{H-C-M}$ , synonyme de l'interaction agostique, entre les *complexes simplifiés moléculaires* (noir) et *greffés sur silice* (rouge) au cours de la dynamique (1 ps représenté).

**L'interaction  $\alpha$ -agostique est accentuée pour les complexes [TaR] et [WR] en présence de la surface de silice amorphe.**

**Complexes isoélectroniques Mo et W : quelle différence concernant les mouvements « intramoléculaires » ?** D'après les valeurs « statiques » (table 4.1) obtenues à partir des structures d'équilibre, les CSA théoriques des complexes moléculaires [MoR] et [WR] sont similaires. De plus, l'estimation des CSA résultant d'une étude dynamique toujours

pour les systèmes moléculaires reste équivalent. Les valeurs des CSA deviennent différentes lorsque l'étude dynamique est réalisée en présence de la silice.

D'après la figure 4.29 précédente, la valeur moyenne de l'angle  $\widehat{H-C-M}$  est respectivement de  $95^\circ$  et  $105^\circ$  pour les complexes greffés sur la silice [WR] et [MoR]. De plus, il est remarquable que pour [WR] l'angle de  $80^\circ$  est plus facilement atteint au cours de la trajectoire que pour [MoR]. La variation de cet angle est de  $45^\circ$  pour [WR] et seulement de  $30^\circ$  pour [MoR]. La formation de l'interaction agostique semble donc plus favorable pour [WR] et pourrait expliquer la différence de CSA observée entre ces deux complexes (expérimentalement : 170 ppm pour [WR] ; 300 ppm pour [MoR]). Cette participation de l'agostique plus importante dans le cas du tungstène ne correspondait pas à un plus faible coût énergétique pour diminuer l'angle  $\widehat{H-C-W}$  d'après la figure 4.27 (5 kcal/mol pour atteindre un angle de  $80^\circ$  pour [MoR] et [WR]). Nous avons vu cependant que la silice favorisait l'apparition de l'interaction agostique et il se pourrait que l'effet soit plus fort pour le tungstène plus polarisable que le molybdène. Ce point reste encore ouvert.

**L'origine des différences des valeurs de CSA pour [WR] et [MoR] reste encore peu clair. Cependant, un paramètre pourrait être la contribution de l'interaction agostique plus importante pour le tungstène que le molybdène. Pour les complexes moléculaires, le coût énergétique de l'interaction agostique est similaire pour [MoR] et [WR]. La silice amorphe favorise l'interaction agostique et, de plus, de manière plus notable pour [WR] que [MoR].**

#### 4.4 Conclusion générale

L'étude de la dynamique de cette série de complexes alkylidènes supportés sur silice a permis de mettre en valeur la diversité des mouvements qui contribuent à la valeur du CSA moyenné dans le temps. La surface de silice est nécessaire, notamment pour le complexe [WR], afin de reproduire au mieux la valeur du CSA expérimentale. La figure 4.30 permet de décrire les différences de comportement dynamique pour cette série de complexes alkylidènes :

- le complexe [ReR] est le plus mobile par mouvements intermoléculaires, c'est-à-dire de rotation de l'ensemble du complexe autour de son site de greffage ;
- le complexe [TaR] est moins mobile que [ReR] et se différencie des autres complexes par un mouvement qui implique un changement de coordination de la sphère métallique, favorisant la formation d'une interaction faible :  $\alpha$ -agostique ;
- les complexes [MoR] et [WR] isoélectroniques ont des comportements différents impliquant les mouvements intermoléculaires et intramoléculaires : le complexe [WR] est plus mobile que [MoR] car il « tourne plus » autour de son site de greffage et accède plus facilement à l'interaction  $\alpha$ -agostique que son analogue [MoR] ;
- le complexe [MoPy] est le plus rigide sur la surface de silice.

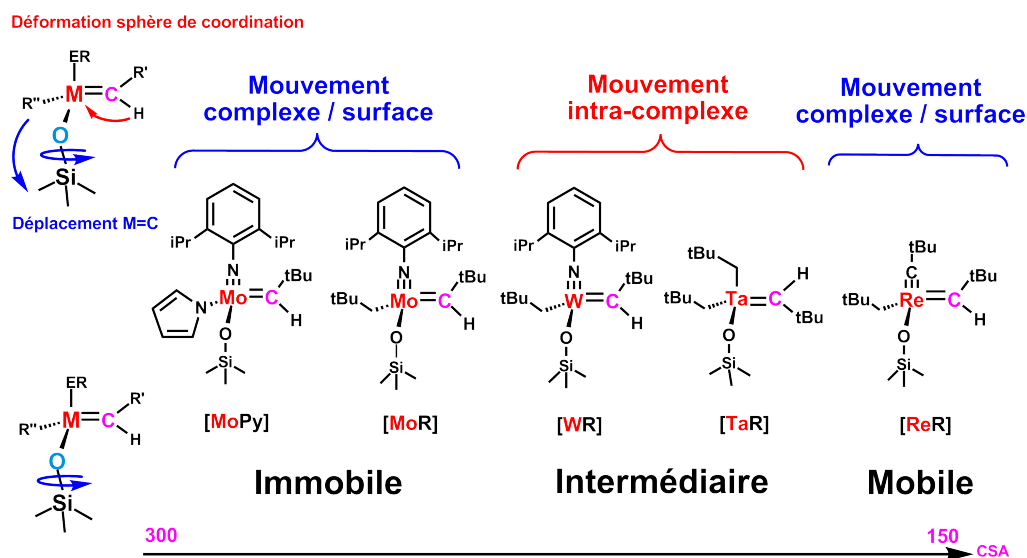


FIGURE 4.30 – Schématisation des différences de comportement dynamique de la série de catalyseurs supportés de cette étude.

Les CSA « dynamiques » prouvent que l'approche théorique employée est satisfaisante car il y a un plutôt bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales. Les résultats obtenus à l'issue de la trajectoire de 12 ps sont en moins bon accord que ceux obtenus par moyenne de quatre trajectoires de 4 ps. Les paramètres RMN à l'issue d'une seule trajectoire de 12 ps ne sont probablement pas suffisants à cause d'une prise en compte insuffisante de la statistique d'exploration des configurations. Il faudrait réaliser plusieurs simulations de 12 ps, comme ce qui a été entrepris pour les trajectoires de 4 ps. Ce complément d'étude est en cours. De plus, le choix d'une seule représentation de la surface de silice amorphe, caractérisée par un environnement particulier, est probablement insuffisant. Comme nous avons pu le constater en utilisant un modèle cristallin de silice (cristobalite), la nature de la surface influence sur les valeurs calculées des CSA. Les structures explorées au cours de la trajectoire ne sont pas les mêmes et dépendent entre autres des positions des atomes de la silice. Ces positions sont fixes au cours des simulations (surface gelée) et sont représentées par des charges. L'influence de la surface de silice sur la structure du complexe est un effet moyen de l'ensemble des atomes (par des interactions de nature électrostatique et de van der Waals). Pour réaliser ces dynamiques moléculaires *ab initio*, nous avons fait une hypothèse de travail : la surface de silice est considérée « gelée ». Nous nous sommes intéressés au comportement dynamique du complexe vis-à-vis de la surface mais pas l'effet inverse, *i.e.* la relaxation de la silice vis-à-vis du comportement dynamique du complexe. Cette relaxation de la silice pourrait avoir des conséquences sur les réponses RMN des carbones, sur la réactivité des complexes, ...

Le couplage spin-orbite peut améliorer ces résultats, car la correction est non négligeable sur la composante  $\delta_{11}$  qui détermine la valeur du CSA. Malheureusement, cette correction n'a pas été obtenue pour les systèmes greffés pour des raisons pratiques.



# Conclusion et Perspectives

Durant ce travail de thèse, une approche théorique a été mise en place pour comprendre l'origine des différences de comportement dynamique pour une série de complexes alkyldènes supportés sur silice, se différenciant par la nature du métal et la sphère de coordination. Ces systèmes sont des complexes tétracoordonnés formellement  $d^0$  de formule générale  $(\text{SiO})\text{M}(\text{E})\text{X}(\text{CHR})$  dans lequel  $\text{M} = \text{Ta}$ ,  $\text{E}$  et  $\text{X} = \text{alkyle}$ ;  $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{E} = \text{imido aryle}$ ,  $\text{X} = \text{alkyle}$ , pyrrolyle;  $\text{M} = \text{Re}$ ,  $\text{E} = \text{alkylidyne}$ ,  $\text{X} = \text{alkyle}$ ; et  $\text{O-Si}$  représente le lien avec la silice. Cette différence de dynamique avait été suggérée sur la base des mesures d'anisotropie de déplacement chimique en RMN du solide

Cette approche a fait appel à un ensemble d'outils de la chimie théorique, couplant les méthodes de chimie quantique et la dynamique moléculaire. Dans ce rapport, notre démarche se décompose en différentes étapes : la représentation du support, suivi de la modélisation des systèmes métalliques greffés pour, enfin, simuler leur comportement dynamique et déterminer leurs réponses RMN.

L'étude préliminaire nous a permis de révéler des interactions non covalentes complexe-silice en utilisant des modèles de types clusters de silice et en introduisant les effets de la dispersion en DFT. La localisation de ces interactions a été rendue possible par l'étude de densité selon la méthode NCI, graphiquement représentée par NCIPLOT. La nécessité d'utiliser des méthodes incorporant la dispersion est clairement apparue, même s'il n'est pas aisé d'identifier la meilleure méthode de calcul à partir de nos tests limités. Ces interactions ont essentiellement lieu entre les ligands du métal et la silice qui participe à ces interactions à la fois par ses atomes d'oxygène et de silicium. Quelques calculs concernant la réaction de métathèse suggèrent que le mécanisme n'est pas modifié par la prise en compte des interactions silice-complexe greffé mais la difficulté de déterminer tous les états de transition avec des méthodes incluant la dispersion limite la portée de cette étude de réactivité. Il est cependant clairement apparu à l'issue de ce premier chapitre qu'il est indispensable de représenter une plus grande surface de silice.

Dans le second chapitre, nous avons donc entrepris de modéliser la surface de silice amorphe très partiellement hydratée, utilisée pour le greffage des fragments métalliques. Cette surface de silice, proche de celle utilisée expérimentalement, a été modélisée en deux étapes et analysée statistiquement sur les propriétés structurales et dynamiques. Dans un premier temps l'étude s'est focalisée sur une modélisation de surface totalement déshydroxylée. L'étude a été menée

par dynamique moléculaire en utilisant un champ de force plus « souple » que le champ force BKS souvent employé. L'analyse des résultats est en bon accord avec les données expérimentales disponibles. Il apparaît notamment une densité de cycles de petites tailles (cycle à 2 Si, *i.e.* à 4 chaînons). Ensuite, une hydratation partielle a été représentée en introduisant des groupes hydroxyles sur les cycles à 4 chaînons car ils sont réactifs et en positionnant les protons loin des groupes hydroxyles. La surface de silice est modifiée par cette hydratation partielle et une étude par dynamique moléculaire a conduit à une représentation de la silice expérimentale qui, rappelons le est obtenue par déshydroxylation de la silice par chauffage. Une étude de la distribution de la taille des anneaux et des défauts a été menée.

La modélisation des différents catalyseurs greffés sur notre modèle de silice amorphe a fait appel à des méthodes hybrides QM/MM où les interactions complexe (QM) - surface (MM) sont de nature électrostatique et de dispersion. Le champ de force pour représenter l'effet de la silice sur le complexe s'est appuyé sur des travaux récents, dans lesquels les charges des atomes de silicium et d'oxygène sont adaptées et les termes de Lennard-Jones (dispersion) ont été déterminés. Ces paramètres ont été validés sur le bon accord entre les structures d'équilibre et les valeurs expérimentales ou les travaux précédents.

À partir de ces différentes étapes, nous avons cherché à simuler la dynamique des complexes alkylidènes greffés à l'aide de la dynamique moléculaire *ab initio* couplée à une description hybride QM/MM. Les complexes ont été étudiés à deux niveaux. Dans le modèle simplifié, chaque métal est entouré des ligands utilisés expérimentalement mais dans lesquels les substituants sur les ligands éloignés du centre métallique ont été simplifiés ; ainsi par exemple un groupe tertio-butyle (tBu) est remplacé par un groupe méthyle. Dans le modèle dit « réel », les vrais substituants ont été considérés. Dans tous les cas, la surface de silice est représentée par une configuration issue de l'étude structurale du chapitre 2 et est supposée gelée. Les fragments métalliques sont positionnés au niveau des hydroxyles de surface en remplaçant le proton par le centre métallique. Le principe du calcul est le suivant : réaliser une étude dynamique des espèces greffés et calculer le CSA (anisotropie de déplacement chimique) moyen à l'issue de la dynamique pour les atomes d'intérêt : avant tout le carbone  $\alpha$  de l'alkylidène mais aussi le carbone  $\alpha$  de l'alkylidyne. Un point important de cette étude est qu'il est nécessaire d'intégrer les réorientations du tenseur autant que les changements de valeurs des axes principaux. Il est donc important de travailler dans un repère lié au laboratoire et non à la molécule. Les temps simulés par dynamique moléculaire ont été de 4 ps et 12 ps. Dans le cas des simulations de 4 ps, quatre trajectoires ont été calculées. Pour la dynamique de 12 ps, une seule trajectoire a été utilisée, pour le moment. Pour les trajectoires courtes, le CSA moyen a été déterminé sur 400 structures pour chaque trajectoire et il est obtenu de la manière suivante : les composantes du tenseur sont moyennées pour chaque trajectoire et le tenseur est diagonalisé à l'issue de la trajectoire. Pour quatre trajectoires indépendantes, le CSA moyen est déterminé à partir de la moyenne des valeurs propres. Cette procédure donne des CSA qui sont relativement proches des valeurs expérimentales. Les meilleurs résultats sont obtenus à partir des quatre trajectoires de 4 ps, et non à partir de la trajectoire unique plus longue

de 12 ps. La prise en compte de plusieurs trajectoires de 12 ps est en cours de réalisation. Les valeurs calculées permettent de séparer les fragments métalliques en deux groupes. Un des groupes est constitué des complexes du molybdène avec un ligand alkyle ou pyrrolyle et l'autre groupe est constitué de tous les autres systèmes ( $M = W, Re, Ta$ ). Les complexes du premier groupe (Mo) apparaissent comme ayant une relativement faible mobilité. Cela se caractérise par un CSA assez proche de celui calculé pour la structure la plus stable. Les autres complexes apparaissent comme beaucoup plus mobiles et ont des CSA très diminués par rapport à ceux calculés pour les structures les plus stables (unique pour chaque système). Pour identifier les facteurs qui déterminent ces comportements dynamiques, des simulations pour plusieurs systèmes ont été réalisées : des systèmes dits moléculaires dans lesquels la silice n'apparaît que comme un groupe siloxy, des systèmes dits greffés où la silice est représentée par une structure fixe, des systèmes avec des ligands simplifiés ou réels. Les valeurs obtenues pour le CSA montrent clairement l'importance de la présence de la silice explicite dans l'étude dynamique, particulièrement pour le complexe de tungstène. Pour déterminer la valeur de CSA, la surface de silice est considérée comme des charges ponctuelles à des positions fixes, dépendantes du modèle de silice utilisé. Les CSA calculés sur deux modèles de silice (amorphe et cristallin) montrent, par ailleurs, des différences de CSA. Cette différence n'est pas claire et il est nécessaire d'augmenter le nombre de trajectoires des complexes en présence de la cristobalite. L'influence des substituants sur les ligands n'est également pas encore clarifiée, peut être pour la même raison.

Nous avons recherché à comprendre la nature du comportement dynamique pour chaque système et nous avons identifié deux types de mouvements. L'un d'entre eux est le plus attendu puisqu'il consiste à un déplacement de l'ensemble du fragment par rapport à la surface de silice. Il est commandé en partie par les interactions ligands-surface et fait donc jouer un rôle particulier à tous les ligands polarisables comme l'imido aryle, l'alkylidène et l'alkyldiène. L'autre type de mouvement concerne plutôt une déformation de la sphère de coordination du métal par implication d'une interaction agostique entre le métal et la liaison C-H de l'alkylidène. Ce dernier type de mouvement joue un rôle particulièrement important lorsque le métal est formellement le plus pauvre en densité électronique. Il s'agit du complexe de tantale entouré de deux liaisons alkyles en plus de l'alkylidène et de la liaison Ta-O (Si).

Ces divers types de mouvement permettent de comprendre les points généraux suivants :

- le complexe de molybdène apparaît comme relativement immobile car le ligand aryle imido a une forte interaction avec la surface. En présence du ligand pyrrolyle les interactions sont encore un peu plus importantes et le système encore plus immobile ;
- le complexe de tungstène, isostructural à celui du molybdène est cependant plus mobile. Il semble que la contribution de l'interaction agostique est plus forte et que ce type de mouvement diminue significativement le CSA ;
- le complexe de rhénium possède les ligands les plus fortement donneurs d'électrons. L'interaction agostique participe très peu à son comportement dynamique. Par contre la présence de deux ligands carbonés (alkylidène et alkyldiène) tous les deux aussi aptes à interagir



avec la surface entraîne un comportement dynamique impliquant des interactions de ces deux ligands avec la surface. Le fragment métallique tourne, ce qui conduit à une assez forte mobilité et semble utiliser ces deux ligands comme balanciers ;

- le complexe de tantale qui n'a pas d'autres ligands polarisables que le ligand alkylidène a également une assez forte mobilité mais sa dynamique est fortement contrôlée par l'interaction agostique, Ta=CH, les interactions avec la surface semblant moins importantes.

On peut se poser légitimement la question des conséquences de ces différences de comportement dynamique sur la réactivité de ces espèces. Rappelons tout d'abord que ces dynamiques sont réalisées pour l'espèce métallique greffée sur la silice et en absence de substrat. Le substrat, étant lui même une oléfine, un système polarisable, va très probablement former un film sur la surface et peut être masquer en partie l'interaction ligands-surface. Dans quelle mesure cela influe sur la réactivité, cela est difficile à dire. Rappelons cependant que l'étape d'approche du substrat sur le fragment métallique a été démontrée comme étant une étape clé de la réaction. Elle est donc sans aucun doute à étudier dans ce cas présent.

Il serait avantageux de tirer partie de notre modélisation de la surface de silice pour étudier d'autres types de systèmes greffés, ainsi que des développements récents en RMN du solide bénéficiant d'une augmentation de la sensibilité des mesures.

# Annexes

## Chapitre 4 : Dynamique des complexes supportés : étude théorique

### Calculs statiques sur les systèmes moléculaires : CSA et correction de spin-orbite

#### Complexes moléculaires réels

M=C / <i>M-C</i>	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\delta_{iso}$	$\delta_{aniso}$	$\eta$
[MoPy]	<b>603</b>	<b>181</b>	<b>71</b>	<b>285</b>	<b>318±3</b>	<b>0,34±0,06</b>
	653	140	88	294	359	0,20
	567 (+9)	148 (+2)	84 (-2)	266 (+3)	301 (+6)	0,21 (+0,01)
[MoR]	<b>574</b>	<b>156</b>	<b>107</b>	<b>279</b>	<b>295±9</b>	<b>0,16±0,06</b>
	617	135	84	279	338	0,15
	539 (+10)	143 (+4)	82 (-2)	255 (+4)	284 (+6)	0,21 (+0,02)
[WR]	<b>429</b>	<b>219</b>	<b>117</b>	<b>255</b>	<b>174±4</b>	<b>0,70±0,08</b>
	534	123	64	240	294	0,20
	491 (+33)	155 (+19)	53 (-3)	233 (+16)	258 (+17)	0,39 (+0,06)
[ReR]	<b>372</b>	<b>239</b>	<b>130</b>	<b>247</b>	<b>125±6</b>	<b>0,87±0,04</b>
	540	112	100	251	289	0,04
	484 (+15)	115 (+4)	89 (-5)	229 (+6)	255 (+11)	0,10 (+0,03)
	<del>421</del>	<del>302</del>	<del>152</del>	<del>292</del>	<del>-140±5</del>	<del>0,86±0,14</del>
	489	428	27	315	-288	0,22
[TaR]	453 (+18)	399 (+14)	21 (-3)	291 (+10)	-270 (-13)	0,20
	<b>394</b>	<b>205</b>	<b>136</b>	<b>245</b>	<b>149±8</b>	<b>0,46±0,20</b>
	490	191	-12	223	267	0,76
	462 (+56)	244 (+22)	-12 (-2)	231 (+26)	-243 (-28)	0,90 (+0,03)

TABLE 4.11 – Composantes du tenseurs ( $\delta_{11}, \delta_{22}$  et  $\delta_{33}$ ), déplacement chimique isotrope ( $\delta_{iso}$ ) et anisotrope ( $\delta_{aniso}$ ) et paramètre d'asymétrie ( $\eta$ ) pour le C=M (C≡M du Re en italique) calculés pour les *systèmes moléculaires réels* (gras : valeur expérimentale ; noir : B3PW91 ; bleu : BP86 ; entre parenthèse : correction spin-orbite).

## Complexes supportés sur la surface de silice amorphe

Complexes moléculaires réels

M=C / <i>M-C</i>	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\delta_{iso}$	$\delta_{aniso}$	$\eta$	$\delta_{aniso}^{eq}$
[MoPy]	<b>603</b>	<b>181</b>	<b>71</b>	<b>285</b>	<b>318±3</b>	<b>0,34±0,06</b>	
	599	169	118	295	304	0,17	359
[MoR]	<b>574</b>	<b>156</b>	<b>107</b>	<b>279</b>	<b>295±9</b>	<b>0,16±0,06</b>	
	605	154	114	291	314	0,13	338
[WR]	<b>429</b>	<b>219</b>	<b>117</b>	<b>255</b>	<b>174±4</b>	<b>0,70±0,08</b>	
	520	160	86	255	265	0,28	294
[ReR]	<b>372</b>	<b>239</b>	<b>130</b>	<b>247</b>	<b>125±6</b>	<b>0,87±0,04</b>	
	333	276	101	237	-136	0,42	289
	<b>421</b>	<b>302</b>	<b>152</b>	<b>292</b>	<b>-140±5</b>	<b>0,86±0,14</b>	
	437	267	186	297	140	0,58	-288
[TaR]	<b>394</b>	<b>205</b>	<b>136</b>	<b>245</b>	<b>149±8</b>	<b>0,46±0,20</b>	
	282	220	139	213	-74	0,84	267

TABLE 4.12 – Paramètres RMN des *complexes moléculaires réels* (trajectoire de 4 ps).

Complexes simplifiés greffés sur la silice amorphe

M=C / M-C	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\delta_{iso}$	$\delta_{aniso}$	$\eta$
[MoPy]	<b>603</b>	<b>181</b>	<b>71</b>	<b>285</b>	<b>318±3</b>	<b>0,34±0,06</b>
	577	209	144	310	267	0,24
	572	191	127	297	275	0,23
	599	185	140	308	291	0,15
	638	133	118	296	342	0,04
	<b>598</b>	<b>180</b>	<b>132</b>	<b>303</b>	<b>295</b>	<b>0,16</b>
[MoR]	<b>574</b>	<b>156</b>	<b>107</b>	<b>279</b>	<b>295±9</b>	<b>0,16±0,06</b>
	608	140	123	290	318	0,05
	636	121	111	289	347	0,03
	541	175	175	297	244	0
	579	185	131	298	281	0,19
	<b>591</b>	<b>155</b>	<b>135</b>	<b>294</b>	<b>297</b>	<b>0,07</b>
[WR]	<b>429</b>	<b>219</b>	<b>117</b>	<b>255</b>	<b>174±4</b>	<b>0,70±0,08</b>
	271	271	100	214	-114	0
	450	105	75	210	240	0,13
	454	111	71	212	242	0,17
	322	204	114	213	109	0,83
	<b>374</b>	<b>173</b>	<b>90</b>	<b>212</b>	<b>162</b>	<b>0,51</b>
[ReR]	<b>372</b>	<b>239</b>	<b>130</b>	<b>247</b>	<b>125±6</b>	<b>0,87±0,04</b>
	366	228	117	237	129	0,47
	517	129	106	251	266	0,09
	373	199	133	235	138	0,48
	303	303	119	242	-123	0
	<b>390</b>	<b>215</b>	<b>119</b>	<b>241</b>	<b>149</b>	<b>0,64</b>
	<i>421</i>	<i>302</i>	<i>152</i>	<i>292</i>	<i>-140±5</i>	<i>0,86±0,14</i>
	407	310	163	293	-130	0,75
	457	326	148	310	-162	0,81
	378	333	180	297	-117	0,38
	430	274	189	298	132	0,64
	<b>418</b>	<b>311</b>	<b>170</b>	<b>300</b>	<b>-130</b>	<b>0,82</b>
[TaR]	<b>394</b>	<b>205</b>	<b>136</b>	<b>245</b>	<b>149±8</b>	<b>0,46±0,20</b>
	301	169	129	200	101	0,40
	320	236	44	200	-156	0,54
	300	263	43	202	-159	0,23
	262	199	137	199	63	0,98
	<b>296</b>	<b>217</b>	<b>88</b>	<b>200</b>	<b>-112</b>	<b>0,71</b>

TABLE 4.13 – Paramètres RMN des quatre trajectoires de 4 ps des *complexes simplifiés greffés sur silice* (gras : expérience ; bleu : moyenne ; italique : alkylidyne).

M=C / M-C	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\delta_{iso}$	$\delta_{aniso}$	$\eta$
[MoPy]	<b>603</b>	<b>181</b>	<b>71</b>	<b>285</b>	<b>318±3</b>	<b>0,34±0,06</b>
	715	131	83	310	405	0,12
[MoR]	<b>574</b>	<b>156</b>	<b>107</b>	<b>279</b>	<b>295±9</b>	<b>0,16±0,06</b>
	669	123	79	290	379	0,12
[WR]	<b>429</b>	<b>219</b>	<b>117</b>	<b>255</b>	<b>174±4</b>	<b>0,70±0,08</b>
	492	110	44	215	277	0,24
[ReR]	<b>372</b>	<b>239</b>	<b>130</b>	<b>247</b>	<b>125±6</b>	<b>0,87±0,04</b>
	527	116	71	238	289	0,16
[TaR]	<b>394</b>	<b>205</b>	<b>136</b>	<b>245</b>	<b>149±8</b>	<b>0,46±0,20</b>
	405	199	4	203	202	0,97

TABLE 4.14 – Paramètres RMN des *complexes simplifiés greffés sur silice* sur une trajectoire de 12 ps (**prise en compte de la déformation du tenseur de blindage**) (gras : expérience ; italique : alkylidyne).

Comparaison des distances M-O et M-Si des complexes simplifiés greffés sur silice pour [MoR] et [WR]

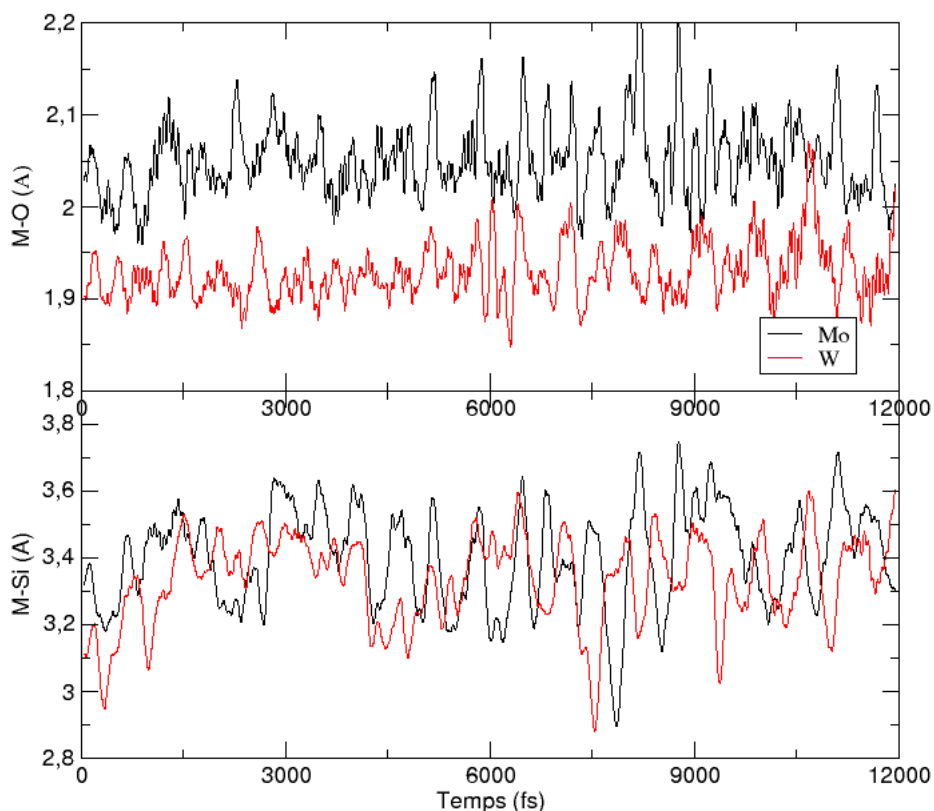


FIGURE 4.31 – Évolution des distances M-O et M-Si pour les *complexes simplifiés greffés sur la silice* [MoR] et [WR] (trajectoire de 12 ps).

Complexes réels greffés sur silice amorphe

M=C / M-C	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\delta_{iso}$	$\delta_{aniso}$	$\eta$
[MoPy]	<b>603</b>	<b>181</b>	<b>71</b>	<b>285</b>	<b>318±3</b>	<b>0,34±0,06</b>
	531	277	154	321	210	0,59
[MoR]	<b>574</b>	<b>156</b>	<b>107</b>	<b>279</b>	<b>295±9</b>	<b>0,16±0,06</b>
	477	224	190	297	180	0,19
[WR]	<b>429</b>	<b>219</b>	<b>117</b>	<b>255</b>	<b>174±4</b>	<b>0,70±0,08</b>
	298	246	123	222	-99	0,52
[ReR]	<b>372</b>	<b>239</b>	<b>130</b>	<b>247</b>	<b>125±6</b>	<b>0,87±0,04</b>
	333	235	140	236	97	0,98
[TaR]	<b>394</b>	<b>205</b>	<b>136</b>	<b>245</b>	<b>149±8</b>	<b>0,46±0,20</b>

TABLE 4.15 – Paramètres RMN des *complexes réels greffés sur silice* sur une trajectoire de 12 ps (**gras : expérience** ; *italique : alkylidyne*).

## Complexes simplifiés greffés sur la cristobalite

M=C / M-C	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\delta_{iso}$	$\delta_{aniso}$	$\eta$
[MoPy]	<b>603</b>	<b>181</b>	<b>71</b>	<b>285</b>	<b>318±3</b>	<b>0,34±0,06</b>
[MoR]	<b>574</b>	<b>156</b>	<b>107</b>	<b>279</b>	<b>295±9</b>	<b>0,16±0,06</b>
	441	287	161	296	145	0,87
[WR]	<b>429</b>	<b>219</b>	<b>117</b>	<b>255</b>	<b>174±4</b>	<b>0,70±0,08</b>
	430	87	87	201	229	0
[ReR]	<b>372</b>	<b>239</b>	<b>130</b>	<b>247</b>	<b>125±6</b>	<b>0,87±0,04</b>
	396	266	224	295	101	0,42
[TaR]	<b>394</b>	<b>205</b>	<b>136</b>	<b>245</b>	<b>149±8</b>	<b>0,46±0,20</b>
	347	161	52	187	160	0,68

TABLE 4.16 – Paramètres RMN des *complexes simplifiés greffés sur cristobalite* sur une trajectoire de 12 ps (**gras : expérience** ; *italique : alkylidyne*).



# Bibliographie

- [1] X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, and O. Eisenstein. d0 re-based olefin metathesis catalysts, re(cr)(chr)(x)(y) : The key role of x and y ligands for efficient active sites. *Journal of the American Chemical Society*, 127(40) :14015–14025, 2005.
- [2] A. Poater, X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, and O. Eisenstein. Understanding d0-olefin metathesis catalysts : Which metal, which ligands ? *Journal of the American Chemical Society*, 129(26) :8207–8216, 2007.
- [3] A. M. Leduc, A. Salameh, D. Soulivong, M. Chabanas, J. M. Basset, C. Copéret, X. Solans-Monfort, E. Clot, O. Eisenstein, V. P. W. Böhm, and M. Röper.  $\beta$ -h transfer from the metallacyclobutane : a key step in the deactivation and byproduct formation for the well-defined silica-supported rhenium alkylidene alkene metathesis catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 130(19) :6288–6297, 2008.
- [4] X. Solans-Monfort, C. Copéret, and O. Eisenstein. Shutting down secondary reaction pathways : The essential role of the pyrrolyl ligand in improving silica supported d0-m14 alkene metathesis catalysts from dft calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 132(22) :7750–7757, 2010.
- [5] X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, and O. Eisenstein. Understanding structural and dynamic properties of well-defined rhenium-based olefin metathesis catalysts, re(cr)(chr)(x)(y), from dft and qm/mm calculations. *Organometallics*, 24(7) :1586–1597, 2005.
- [6] X. Solans-Monfort, J. S. Filhol, C. Copéret, and O. Eisenstein. Structure, spectroscopic and electronic properties of a well defined silica supported olefin metathesis catalyst, [(sio)re(cr)(chr)(ch2r)], through dft periodic calculations : silica is just a large siloxy ligand. *New Journal of Chemistry*, 30(6) :842–850, 2006.
- [7] A. Poater, X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, and O. Eisenstein. Dft calculations of d0 m(nr)(chtbu)(x)(y)(m=mo, w ; r=cph3,2,6-ipr-c6h3 ; x and y=ch2tbu, otbu, osi(otbu)3) olefin metathesis catalysts : structural, spectroscopic and electronic properties. *Dalton Transactions*, (25) :3077–3087, 2006.
- [8] M. Lelli, D. Gajan, A. Lesage, M. A. Caporini, V. Vitzthum, P. Miéville, F. Héroguel, F. Rascón, A. Roussey, C. Thieuleux, M. Boualleg, L. Veyre, C. Bodenhausen,



- C. Copéret, and L. Emsley. Fast characterization of functionalized silica materials by silicon-29 surface-enhanced nmr spectroscopy using dynamic nuclear polarization. *Journal of the American Chemical Society*, 133(7) :2104, 2011.
- [9] M. K. Samantaray, J. Alauzun, D. Gajan, S. Kavitate, A. Mehdi, L. Veyre, M. Lelli, A. Lesage, L. Emsley, C. Coéret, and C. Thieuleux. Evidence of metal-surface interactions and their role in stabilizing well-defined immobilized ru-nhc alkene metathesis catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 135(8) :3193–3199, 2013.
- [10] F. Blanc, J. M. Basset, C. Copéret, A. Sinha, Z. J. Tonzetich, R. R. Schrock, X. Solans-Monfort, E. Clot, O. Eisenstein, A. Lesage, and L. Emsley. Dynamics of silica-supported catalysts determined by combining solid-state nmr spectroscopy and dft calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 130(18) :5886–5900, 2008.
- [11] F. D. Mango and J. H. Schachtschneider. Molecular orbital symmetry conservation in transition metal catalyzed transformations. *Journal of the American Chemical Society*, 89(10) :2484–2486, 1967.
- [12] N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, and K. W. Scott. Olefin metathesis. i. acyclic vinylenic hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 90(15) :4133–4140, 1968.
- [13] J. L. Herisson and Y. Chauvin. Catalysis of olefin transformations by tungsten complexes. ii. telomerization of cyclic olefins in the presence of acyclic olefins. *Makromolekular Chemistry*, 141 :161–167, 1971.
- [14] C. P. Casey and T. J. Burkhardt. Reactions of (diphenylcarbene) pentacarbonyltungsten (0) with alkenes. role of metal-carbene complexes in cyclopropanation and olefin metathesis reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 96(25) :7808–7809, 1974.
- [15] T. J. Katz and R. Rothchild. Mechanism of the olefin metathesis of 2, 2'-divinylbiphenyl. *Journal of the American Chemical Society*, 98(9) :2519–2526, 1976.
- [16] P. G. Gassman and T. H. Johnson. Quenching of olefin metathesis. evidence for the generation of metal-carbene intermediates from noncarbenoid precursors. *Journal of the American Chemical Society*, 98(19) :6055–6057, 1976.
- [17] R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, and P. L. Burk. Consideration of the mechanism of the metal catalyzed olefin metathesis reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 98(12) :3478–3483, 1976.
- [18] R. R. Schrock. Alkylidene complexes of niobium and tantalum. *Accounts of Chemical Research*, 12(3) :98–104, 1979.

- [19] R. R. Schrock and A. H. Hoveyda. Molybdenum and tungsten imido alkylidene complexes as efficient olefin-metathesis catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(38) :4592–4633, 2003.
- [20] R. R. Schrock. High oxidation state multiple metal-carbon bonds. *Chemical reviews*, 102(1) :145–180, 2002.
- [21] G. C. Vougioukalakis and R. H. Grubbs. Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts. *Chemical reviews*, 110(3) :1746–1787, 2010.
- [22] S. M. Hansen, M. A. O. Volland, F. Rominger, F. Eisenträger, and P. Hofmann. A new class of ruthenium carbene complexes : Synthesis and structures of highly efficient catalysts for olefin metathesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(9) :1273–1276, 1999.
- [23] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus Jr, and A. H. Hoveyda. A recyclable ru-based metathesis catalyst. *Journal of the american chemical society*, 121(4) :791–799, 1999.
- [24] C. Copéret, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman, and J. M. Basset. Homogeneous and heterogeneous catalysis : bridging the gap through surface organometallic chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(2) :156–181, 2003.
- [25] F. Rascón, R. Wischert, and C. Copéret. Molecular nature of support effects in single-site heterogeneous catalysts : silica vs. alumina. *Chemical Science*, 2(8) :1449–1456, 2011.
- [26] P. Avenier, M. Taoufik, A. Lesage, X. Solans-Monfort, A. Baudouin, A. De Mallmann, L. Veyre, J. M. Basset, O. Eisenstein, L. Emsley, and E. A. Quadrelli. Dinitrogen dissociation on an isolated surface tantalum atom. *Science*, 317(5841) :1056–1060, 2007.
- [27] J. Joubert, F. Delbecq, P. Sautet, E. Le Roux, M. Taoufik, C. Thieuleux, F. Blanc, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, and J. M. Basset. Molecular understanding of alumina supported single-site catalysts by a combination of experiment and theory. *Journal of the American Chemical Society*, 128(28) :9157–9169, 2006.
- [28] J. Joubert, F. Delbecq, and P. Sautet. Alkane metathesis by a tungsten carbyne complex grafted on gamma alumina : Is there a direct chemical role of the support ? *Journal of Catalysis*, 251(2) :507–513, 2007.
- [29] L. T. Zhuravlev. The surface chemistry of amorphous silica. zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 173(1) :1–38, 2000.
- [30] D. Gajan and C. Copéret. Silica-supported single-site catalysts : to be or not to be ? a conjecture on silica surfaces. *New Journal of Chemistry*, 35(11) :2403–2408, 2011.

- [31] I. Del Rosal, I. C. Gerber, R. Poteau, and L. Maron. Grafting of lanthanide complexes on silica surfaces : A theoretical investigation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(21) :6322–6330, 2010.
- [32] Régis M Gauvin and André Mortreux. Silica-supported lanthanide silylamides for methyl methacrylate polymerisation : controlled grafting induces controlled reactivity. *Chemical communications*, (9) :1146–1148, 2005.
- [33] Régis M Gauvin, Laurent Delevoye, Rahma Ali Hassan, Jérôme Keldenich, and André Mortreux. Well-defined silica-supported rare-earth silylamides. *Inorganic chemistry*, 46(4) :1062–1070, 2007.
- [34] M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, and J. M. Basset. A highly active well-defined rhenium heterogeneous catalyst for olefin metathesis prepared via surface organometallic chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 123(9) :2062–2063, 2001.
- [35] M. Chabanas, C. Copéret, and J. M. Basset. Re-based heterogeneous catalysts for olefin metathesis prepared by surface organometallic chemistry : Reactivity and selectivity. *Chemistry-A European Journal*, 9(4) :971–975, 2003.
- [36] M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, J. M. Basset, W. Lukens, A. Lesage, S. Hediger, and L. Emsley. Perhydrocarbyl revii complexes : Comparison of molecular and surface complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 125(2) :492–504, 2003.
- [37] A. Hock, R. R. Schrock, and A. H. Hoveyda. Dipyrrolyl precursors to bisalkoxide molybdenum olefin metathesis catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 128(50) :16373, 2006.
- [38] F. Blanc, J. Thivolle-Cazat, J. M. Basset, C. Copéret, A. S. Hock, Z. J. Tonzetich, and R. R. Schrock. Highly active, stable, and selective well-defined silica supported mo imido olefin metathesis catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 129(5) : 1044–1045, 2007.
- [39] F. Blanc, R. Berthoud, A. Salameh, J. M. Basset, C. Copéret, R. Singh, and R. R. Schrock. Dramatic improvements of well-defined silica supported mo-based olefin metathesis catalysts by tuning the n-containing ligands. *Journal of the American Chemical Society*, 129(27) :8434–8435, 2007.
- [40] B. Rhers, A. Salameh, A. Baudouin, E. A. Quadrelli, M. Taoufik, C. Copéret, F. Lefebvre, J. M. Basset, X. Solans-Monfort, O. Eisenstein, W. W. Lukens, L. P. H. Lopez, A. Sinha, and R. R. Schrock. A well-defined, silica-supported tungsten imido alkylidene olefin metathesis catalyst. *Organometallics*, 25(15) :3554–3557, 2006.
- [41] E. Le Roux, M. Chabanas, A. Baudouin, A. de Mallmann, C. Copéret, E. A. Quadrelli, J. Thivolle-Cazat, J. M. Basset, W. Lukens, A. Lesage, L. Emsley, and G. J. Sunley. Detailed structural investigation of the grafting of [ta(ghtbu)(ch2tbu)3] and [cp\*tame4]

- on silica partially dehydroxylated at 700Å°c and the activity of the grafted complexes toward alkane metathesis. *Journal of the American Chemical Society*, 126(41) :13391–13399, 2004.
- [42] M Digne, P Sautet, P Raybaud, P Euzen, and H Toulhoat. Hydroxyl groups on  $\gamma$ -alumina surfaces : A dft study. *Journal of Catalysis*, 211(1) :1–5, 2002.
- [43] M Digne, P Sautet, P Raybaud, P Euzen, and H Toulhoat. Use of dft to achieve a rational understanding of acid–basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces. *Journal of Catalysis*, 226(1) :54–68, 2004.
- [44] Gina L Hoaston, Robert L Vold, Romain Berthoud, Christophe Copéret, Mary Grellier, Sylviane Sabo-Etienne, Anne Lesage, Lyndon Emsley, et al. Motional heterogeneity in single-site silica-supported species revealed by deuteron nmr. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(32) :6962–6971, 2009.
- [45] A. J. Rossini, A. Zagdoun, M. Lelli, A. Lesage, C. Copéret, and L. Emsley. Dynamic nuclear polarization surface enhanced nmr spectroscopy. *Accounts of chemical research*, 2013.
- [46] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [47] J. C. Slater. Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36(1) :57, 1930.
- [48] S. F. Boys and S. F. Boys. Electronic wave functions. i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063) :542–554, 1950.
- [49] V. Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 61(1) :126–148, 1930.
- [50] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge Univ Press, 1927.
- [51] E. Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 48(1) :73–79, 1928.
- [52] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B) : B864, 1964.
- [53] L. J. Sham and W. Kohn. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Physical Review*, 145(2) :561, 1966.
- [54] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr. Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31) :12974–12980, 1996.

- [55] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7) :566–569, 1980.
- [56] Seymour H Vosko, LI Wilk, and M Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8) :1200–1211, 1980.
- [57] J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12) :8822, 1986.
- [58] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11) :6671, 1992.
- [59] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2) :785, 1988.
- [60] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6) :3098, 1988.
- [61] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. iv. a new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of chemical physics*, 104 :1040, 1996.
- [62] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(3) :689, 1989.
- [63] C. J. Cramer. *Essentials of computational chemistry : theories and models*. Wiley, 2005.
- [64] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98 :5648, 1993.
- [65] E. R. Johnson, I. D. Mackie, and G. A. DiLabio. Dispersion interactions in density-functional theory. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 22(12) :1127–1135, 2009.
- [66] E. R. Johnson, R. A. Wolkow, and G. A. DiLabio. Application of 25 density functionals to dispersion-bound homomolecular dimers. *Chemical physics letters*, 394(4) :334–338, 2004.
- [67] Y. Zhang, W. Pan, and W. Yang. Describing van der waals interaction in diatomic molecules with generalized gradient approximations : The role of the exchange functional. *The Journal of chemical physics*, 107 :7921, 1997.
- [68] S. Grimme. Density functional theory with london dispersion corrections. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, 1(2) :211–228, 2011.

- [69] D. C. Langreth and S. H. Vosko. Response functions and nonlocal approximations. *Advances in quantum chemistry*, 21 :175–199, 1990.
- [70] K. Lee, E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth. Higher-accuracy van der waals density functional. *Physical Review B*, 82 :81101–81105, 2010.
- [71] O. A. Vydrov, Q. Wu, and T. Van Voorhis. Self-consistent implementation of a nonlocal van der waals density functional with a gaussian basis set. *The Journal of chemical physics*, 129 :014106, 2008.
- [72] O. A. Vydrov and T. Van Voorhis. Nonlocal van der Waals density functional : The simpler the better. *Journal of Chemical Physics*, 133(24), 2010.
- [73] Y. Zhao and D. G. Truhlar. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of chemical physics*, 125 :194101, 2006.
- [74] Y. Zhao and D. G. Truhlar. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements : two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 120(1) :215–241, 2008.
- [75] J. Hepburn, G. Scoles, and R. Penco. A simple but reliable method for the prediction of intermolecular potentials. *Chemical Physics Letters*, 36(4) :451–456, 1975.
- [76] S. Grimme. Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of computational chemistry*, 25(12) : 1463–1473, 2004.
- [77] S. Grimme. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27(15) :1787–1799, 2006.
- [78] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132 :154104, 2010.
- [79] W. Hujo and S. Grimme. Performance of the van der waals density functional vv10 and (hybrid) gga variants for thermochemistry and noncovalent interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(12) :3866–3871, 2011.
- [80] L. Goerigk and S. Grimme. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(14) :6670–6688, 2011.
- [81] A. Savin and H. J. Flad. Density functionals for the yukawa electron-electron interaction. *International Journal of Quantum Chemistry*, 56(4) :327–332, 1995.

- [82] I. Gerber. *Description des forces de van der Waals dans le cadre de la theorie de la fonctionnelle de la densite par un traitement explicite des interactions de longue portee*. PhD thesis, Universite Henry Poincare, Nancy-I, 2005.
- [83] J. Toulouse. *Extension multideterminantale de la methode de Kohn-Sham en theorie de la fonctionnelle de la densite par decomposition de l'interaction electronique en contributions de longue portee et courte portee*. PhD thesis, Universite Paris 6, 2005.
- [84] S. Chabbal, H. Stoll, H. J. Werner, and T. Leininger. Analytic gradients for the combined sr-dft/lr-mp2 method : Application to weakly bound systems. *Molecular Physics*, 108(24) :3373–3382, 2010.
- [85] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, and W. Yang. Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 132(18) :6498–6506, 2010.
- [86] J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J. P. Piquemal, D. N. Beratan, and W. Yang. Nciplot : a program for plotting non-covalent interaction regions. *Journal of chemical theory and computation*, 7(3) :625, 2011.
- [87] L. T. Zhuravlev. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. *Langmuir*, 3(3) :316–318, 1987.
- [88] D. Xu, L. Sun, H. Li, L. Zhang, G. Guo, X. Zhao, and L. Gui. Hydrolysis and silanization of the hydrosilicon surface of freshly prepared porous silicon by an amine catalytic reaction. *New Journal of Chemistry*, 27(2) :300–306, 2002.
- [89] X. S. Zhao and G. Q. Lu. Modification of mcm-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(9) :1556–1561, 1998.
- [90] I. S. Chuang and G. E. Maciel. Probing hydrogen bonding and the local environment of silanols on silica surfaces via nuclear spin cross polarization dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, 118(2) :401–406, 1996.
- [91] S. Leonardelli, L. Facchini, C. Fretigny, P. Tougne, and A. P. Legrand. Silicon-29 nmr study of silica. *Journal of the American Chemical Society*, 114(16) :6412–6418, 1992.
- [92] P. Sautet and F. Delbecq. Catalysis and surface organometallic chemistry : a view from theory and simulations. *Chemical reviews*, 110(3) :1788, 2010.
- [93] F. J. Feher, D. A. Newman, and J. F. Walzer. Silsesquioxanes as models for silica surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 111(5) :1741–1748, 1989.
- [94] Frank J Feher and Theodore A Budzichowski. Silasesquioxanes as ligands in inorganic and organometallic chemistry. *Polyhedron*, 14(22) :3239–3253, 1995.

- [95] I. Del Rosal. *Modelisation de nanoparticules produites par voie organometallique et de catalyseurs greffes : structure, spectroscopie, reactivite*. PhD thesis, Universite de Toulouse III, 2009.
- [96] M. A. Zwijnenburg, T. B. Stefan, C. van Alsenoy, and T. Maschmeyer. Factors affecting ionicity in all-silica materials : A density functional cluster study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(51) :12376–12385, 2002.
- [97] M. D. Halls, J. Velkovski, and H. B. Schlegel. Harmonic frequency scaling factors for hartree-fock, s-vwn, b-lyp, b3-lyp, b3-pw91 and mp2 with the sadlej pvtz electric property basis set. *Theoretical Chemistry Accounts*, 105(6) :413–421, 2001.
- [98] F. Jensen. Basis set convergence of nuclear magnetic shielding constants calculated by density functional methods. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(5) : 719–727, 2008.
- [99] G. Chalasinski and M. M. Szczesniak. Origins of structure and energetics of van der waals clusters from ab initio calculations. *Chemical Reviews*, 94(7) :1723–1765, 1994.
- [100] Grzegorz Chalasinski et al. State of the art and challenges of the ab initio theory of intermolecular interactions. *Chemical reviews*, 100(11) :4227–4252, 2000.
- [101] Y. Minenkov, G. Occhipinti, and V. R. Jensen. Metal- phosphine bond strengths of the transition metals : A challenge for dft. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(43) : 11833–11844, 2009.
- [102] N. Fey, B. M. Ridgway, J. Jover, C. L. McMullin, and J. N. Harvey. Organometallic reactivity : the role of metal–ligand bond energies from a computational perspective. *Dalton Transactions*, 40(42) :11184–11191, 2011.
- [103] X. Solans-Monfort, C. Copéret, and O. Eisenstein. Oxo vs imido alkylidene d0-metal species : How and why do they differ in structure, activity, and efficiency in alkene metathesis ? *Organometallics*, 2012.
- [104] A. P. Legrand. *The surface properties of silicas*. John Wiley New York, 1998.
- [105] C. Klein and S. H. Cornelius. Manual of minerology, jhon wiley & sons. *INC.*, *Canadá*, 1999.
- [106] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, and K. C. Vrancken. *Characterization and chemical modification of the silica surface*, volume 93. Elsevier Science, 1995.
- [107] J. Zarzycki. *Glasses and the vitreous state*, volume 9. Cambridge University Press, 1991.
- [108] R. K. Iler. *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. Wiley New York, 1979.



- [109] D. C. Athanasopoulos and S. H. Garofalini. Molecular dynamics simulations of the effect of adsorption on  $\text{SiO}_2$  surfaces. *The Journal of chemical physics*, 97 :3775, 1992.
- [110] F. Tielens, C. Gervais, J. F. Lambert, F. Mauri, and D. Costa. Ab initio study of the hydroxylated surface of amorphous silica : A representative model. *Chemistry of Materials*, 20(10) :3336–3344, 2008.
- [111] F. Vigné-Maeder and P. Sautet. Theoretical study of hydroxylated and dehydroxylated surfaces of a cristobalite model of silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(41) : 8197–8203, 1997.
- [112] S. Iarlori, D. Ceresoli, M. Bernasconi, D. Donadio, and M. Parrinello. Dehydroxylation and silanization of the surfaces of  $\beta$ -cristobalite silica : an ab initio simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(33) :8007–8013, 2001.
- [113] B. P. Feuston and S. H. Garofalini. Topological and bonding defects in vitreous silica surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 91(1) :564–570, 1989.
- [114] S. H. Garofalini. Molecular dynamics computer simulations of silica surface structure and adsorption of water molecules. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 120(1) :1–12, 1990.
- [115] B. P. Feuston and S. H. Garofalini. Empirical three-body potential for vitreous silica. *The Journal of chemical physics*, 89 :5818, 1988.
- [116] B. P. Feuston and S. H. Garofalini. Water-induced relaxation of the vitreous silica surface. *Journal of applied physics*, 68(9) :4830–4836, 1990.
- [117] A. A. Hassanali, H. Zhang, C. Knight, Y. K. Shin, and S. J. Singer. The dissociated amorphous silica surface : Model development and evaluation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6(11) :3456–3471, 2010.
- [118] C. Mischler, J. Horbach, W. Kob, and K. Binder. Water adsorption on amorphous silica surfaces : a car-parrinello simulation study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17 (26) :4005, 2005.
- [119] B. W. H. Van Beest, G. J. Kramer, and R. A. Van Santen. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. *Physical Review Letters*, 64(16) : 1955–1958, 1990.
- [120] A. Carre, J. Horbach, S. Ispas, and W. Kob. New fitting scheme to obtain effective potential from car-parrinello molecular-dynamics simulations : Application to silica. *EPL (Europhysics Letters)*, 82(1) :17001, 2008.
- [121] A. Roder, W. Kob, and K. Binder. Structure and dynamics of amorphous silica surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 114 :7602, 2000.

- [122] A. Roder. *Molekulardynamik-Simulationen zu Oberflächeneigenschaften von Siliziumdioxid-Schmelzen*. PhD thesis, Universität in Mainz, 2000.
- [123] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 1989.
- [124] L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, 159(1) :98, 1967.
- [125] P. M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. *Physical Review*, 34(1) :57, 1929.
- [126] M. Born and J. E. Mayer. Zur gittertheorie der ionenkristalle. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 75(1) :1–18, 1932.
- [127] R. A. Buckingham. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 168(933) :264–283, 1938.
- [128] M. L. Huggings. *The Journal of chemical physics*, 5 :143, 1937.
- [129] J. Horbach and W. Kob. Static and dynamic properties of a viscous silica melt. *Physical Review B*, 60(5) :3169, 1999.
- [130] P. P. Ewald. Ewald summation. *Ann. Phys*, 369 :253, 1921.
- [131] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation in chemical physics*, volume 397. Springer, 1993.
- [132] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder. Cooling-rate effects in amorphous silica : A computer-simulation study. *Physical Review B*, 54(22) :15808, 1996.
- [133] M. Benoit, M. Pöhlmann, and W. Kob. On the nature of native defects in high oh-content silica glasses : A first-principles study. *EPL (Europhysics Letters)*, 82(5) :57004, 2008.
- [134] C. Mischler, W. Kob, and K. Binder. Classical and ab-initio molecular dynamic simulation of an amorphous silica surface. *Computer physics communications*, 147(1) :222–225, 2002.
- [135] C. Mischler. *Molekulardynamik-Simulation zur Struktur von SiO<sub>2</sub>-Oberflächen mit adsorbiertem Wasser*. PhD thesis, Universität in Mainz, 2002.
- [136] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, and Y. Matsui. First-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics. *Physical review letters*, 61(7) :869–872, 1988.
- [137] G. J. Kramer, N. P. Farragher, B. W. H. Van Beest, and R. A. Van Santen. Interatomic force fields for silicas, aluminophosphates, and zeolites : Derivation based on ab initio calculations. *Physical Review B*, 43(6) :5068, 1991.

- [138] R. Brückner. Properties and structure of vitreous silica. i. *Journal of non-crystalline Solids*, 5(2) :123–175, 1970.
- [139] M. Benoit, S. Ispas, P. Jund, and R. Jullien. Model of silica glass from combined classical and ab initio molecular-dynamics simulations. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 13(4) :631–636, 2000.
- [140] E. Demiralp, T. Çağın, and W. A. Goddard III. Morse stretch potential charge equilibrium force field for ceramics : Application to the quartz-stishovite phase transition and to silica glass. *Physical review letters*, 82(8) :1708–1711, 1999.
- [141] A. Takada, P. Richet, C. R. A. Catlow, and G. D. Price. Molecular dynamics simulations of vitreous silica structures. *Journal of non-crystalline solids*, 345 :224–229, 2004.
- [142] P. Beck, P. Brommer, J. Roth, and H. R. Trebin. Ab initio based polarizable force field generation and application to liquid silica and magnesia. *The Journal of Chemical Physics*, 135 :234512, 2011.
- [143] A. Rimola, D. Costa, M. Sodupe, J. F. Lambert, and P. Ugliengo. Silica surface features and their role in the adsorption of biomolecules : Computational modeling and experiments. *Chemical Reviews*, 2013.
- [144] A. Carre. *Developpement de potentiels empiriques pour la silice amorphe*. PhD thesis, Universite Montpellier II, 2007.
- [145] J. Horbach. Molecular dynamics computer simulation of amorphous silica under high pressure. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(24) :244118, 2008.
- [146] B. Coasne, J. Haines, C. Levelut, O. Cambon, M. Santoro, F. Gorelli, and G. Garbarino. Enhanced mechanical strength of zeolites by adsorption of guest molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(45) :20096–20099, 2011.
- [147] L. Cheng, J. A. Morrone, and B. J. Berne. Structure and dynamics of acetonitrile confined in a silica nanopore. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(17) :9582, 2012.
- [148] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic press, 2006.
- [149] D. S. Franzblau. Computation of ring statistics for network models of solids. *Physical Review B*, 44(10) :4925, 1991.
- [150] D. A. Litton and S. H. Garofalini. Vitreous silica bulk and surface self-diffusion analysis by molecular dynamics. *Journal of non-crystalline solids*, 217(2) :250–263, 1997.
- [151] M. Rarivomanantsoa, P. Jund, and R. Jullien. Classical molecular dynamics simulations of amorphous silica surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(31) :6707, 2001.
- [152] D. Stöfler and J. Arndt. Coesit und stishovit. *Naturwissenschaften*, 56(3) :100–109, 1969.

- [153] S. T. John, D. D. Klug, and Y. Le Page. High-pressure densification of amorphous silica. *Physical Review B*, 46(10) :5933, 1992.
- [154] R. L. Mozzi and B. E. Warren. The structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography*, 2(4) :164–172, 1969.
- [155] M. Wilson and T. R. Walsh. Hydrolysis of the amorphous silica surface. i. structure and dynamics of the dry surface. *The Journal of Chemical Physics*, 113 :9180, 2000.
- [156] J. H. Konnert and J. Karle. The computation of radial distribution functions for glassy materials. *Acta Crystallographica Section A : Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 29(6) :702–710, 1973.
- [157] D. I. Grimley, A. C. Wright, and R. N. Sinclair. Neutron scattering from vitreous silica iv. time-of-flight diffraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 119(1) :49–64, 1990.
- [158] P. G. Coombs, J. F. De Natale, P. J. Hood, D. K. McElfresh, R. S. Wortman, and J. F. Shackelford. The nature of the si-o-si bond angle distribution in vitreous silica. *Philosophical Magazine B*, 51(4) :L39–L42, 1985.
- [159] J. R. G. Da Silva, D. G. Pinatti, C. E. Anderson, and M. L. Rudee. A refinement of the structure of vitreous silica. *Philosophical Magazine*, 31(3) :713–717, 1975.
- [160] R. F. Pettifer, R. Dupree, I. Farnan, and U. Sternberg. Nmr determinations of si-o-si bond angle distributions in silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 106(1) :408–412, 1988.
- [161] A. P. Legrand, H. Taïbi, H. Hommel, P. Tougne, and S. Leonardelli. Silicon functionality distribution on the surface of amorphous silicas by  $^{29}\text{Si}$  solid state nmr. *Journal of non-crystalline solids*, 155(2) :122–130, 1993.
- [162] J. Neufeind and K. D. Liss. Bond angle distribution in amorphous germania and silica. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 100(8) :1341–1349, 1996.
- [163] F. Mauri, A. Pasquarello, B. G. Pfrommer, Y. G. Yoon, and S. G. Louie. Si-o-si bond-angle distribution in vitreous silica from first-principles  $^{29}\text{Si}$  nmr analysis. *Physical Review B*, 62(8) :4786–4789, 2000.
- [164] M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, and K. Trachenko. Refinement of the si–o–si bond angle distribution in vitreous silica. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(5) :S67, 2005.
- [165] N. Lopez, M. Vitiello, F. Illas, and G. Pacchioni. Interaction of  $\text{H}_2$  with strained rings at the silica surface from ab initio calculations. *Journal of non-crystalline solids*, 271(1) :56–63, 2000.
- [166] B. A. Morrow and I. A. Cody. Infrared spectra of the isolated hydroxyl groups on silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(11) :1465–1469, 1973.

- [167] B. A. Morrow, I. A. Cody, and L. S. M. Lee. Infrared studies of reactions on oxide surfaces. iv. structure of chemisorbed ammonia on silica. *The journal of physical chemistry*, 79(22) :2405–2408, 1975.
- [168] B. C. Bunker, D. M. Haaland, K. J. Ward, T. A. Michalske, W. L. Smith, J. S. Binkley, C. F. Melius, and C. A. Balfe. Infrared spectra of edge-shared silicate tetrahedra. *Surface Science*, 210(3) :406–428, 1989.
- [169] A. Grabbe, T. A. Michalske, and W. L. Smith. Strained siloxane rings on the surface on silica : their reaction with organosiloxanes, organosilanes, and water. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(13) :4648–4654, 1995.
- [170] D. Ceresoli, M. Bernasconi, S. Iarlori, M. Parrinello, and E. Tosatti. Two-membered silicon rings on the dehydroxylated surface of silica. *Physical review letters*, 84(17) : 3887–3890, 2000.
- [171] B. A. Morrow and I. A. Cody. Infrared studies of reactions on oxide surfaces. 6. active sites on dehydroxylated silica for the chemisorption of ammonia and water. *The Journal of Physical Chemistry*, 80(18) :1998–2004, 1976.
- [172] X. Rozanska, F. Delbecq, and P. Sautet. Reconstruction and stability of  $\beta$ -cristobalite 001, 101, and 111 surfaces during dehydroxylation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(45) :14930–14940, 2010.
- [173] A. A. Hassanali and S. J. Singer. Model for the water-amorphous silica interface : The undissociated surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(38) :11181–11193, 2007.
- [174] A. A. Hassanali and S. J. Singer. Static and dynamic properties of the water/amorphous silica interface : a model for the undissociated surface. *Journal of computer-aided materials design*, 14(1) :53–63, 2007.
- [175] A. A. Hassanali. *Water at molecular interfaces : Structure and dynamics near biomolecules and amorphous silica*. PhD thesis, The Ohio State University, 2010.
- [176] A. M. Ferrari, E. Garrone, G. Spoto, P. Ugliengo, and A. Zecchina. Reactions of silica strained rings : an experimental and ab-initio study. *Surface science*, 323(1) :151–162, 1995.
- [177] F. Blanc, A. Salameh, J. Thivolle-Cazat, J. M. Basset, C. Copéret, A. Sinha, and R. R. Schrock. Grafting mechanism and olefin metathesis activity of well-defined silica-supported mo imido alkyl alkylidene complexes. *Comptes Rendus Chimie*, 11(1) :137–146, 2008.
- [178] D. E. Taylor, K. Runge, M. G. Cory, D. S. Burns, J. L. Vasey, J. D. Hearn, and M. V. Henley. Binding of small molecules to a silica surface : Comparing experimental and theoretical results. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(50) :24734–24742, 2011.

- [179] A. A. Milischuk and B. M. Ladanyi. Structure and dynamics of water confined in silica nanopores. *The Journal of chemical physics*, 135(17) :174709–174709, 2011.
- [180] S. V. Patwardhan, F. S. Emami, R. J. Berry, S. E. Jones, R. R. Naik, O. Deschaume, H. Heinz, and C. C. Perry. Chemistry of aqueous silica nanoparticle surfaces and the mechanism of selective peptide adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, 134(14) :6244–6256, 2012.
- [181] S. A. Mian, L. C. Saha, J. Jang, L. Wang, X. Gao, and S. Nagase. Density functional theory study of catechol adhesion on silica surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 100(114) :20793–20800, 2010.
- [182] A. Rimola, B. Civalleri, and P. Ugliengo. Physisorption of aromatic organic contaminants at the surface of hydrophobic/hydrophilic silica geosorbents : a b3lyp-d modeling study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(24) :6357–6366, 2010.
- [183] M. Boero, M. Parrinello, and K. Terakura. First principles molecular dynamics study of ziegler-natta heterogeneous catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 120(12) :2746–2752, 1998.
- [184] J. J. Mortensen and M. Parrinello. A density functional theory study of a silica-supported zirconium monohydride catalyst for depolymerization of polyethylene. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(13) :2901–2907, 2000.
- [185] J. Sauer and M. Sierka. Combining quantum mechanics and interatomic potential functions in ab initio studies of extended systems. *Journal of Computational Chemistry*, 21(16) :1470–1493, 2000.
- [186] V. Nieminen, M. Sierka, D. Y. Murzin, and J. Sauer. Stabilities of c3-c5 alkoxide species inside h-fer zeolite : a hybrid qm/mm study. *Journal of Catalysis*, 231(2) :393–404, 2005.
- [187] A. Warshel and M. Levitt. Theoretical studies of enzymic reactions : dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme. *Journal of molecular biology*, 103(2) :227–249, 1976.
- [188] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 117(19) :5179–5197, 1995.
- [189] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus. Charmm : A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *Journal of computational chemistry*, 4(2) :187–217, 2004.
- [190] N. L. Allinger. Conformational analysis. 130. mm2. a hydrocarbon force field utilizing v1 and v2 torsional terms. *Journal of the American Chemical Society*, 99(25) :8127–8134, 1977.

- [191] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J. H. Lii. Molecular mechanics. the mm3 force field for hydrocarbons. 1. *Journal of the American Chemical Society*, 111(23) :8551–8566, 1989.
- [192] N. L. Allinger, M. Rahman, and J. H. Lii. A molecular mechanics force field (mm3) for alcohols and ethers. *Journal of the American Chemical Society*, 112(23) :8293–8307, 1990.
- [193] N. L. Allinger, K. Chen, M. Rahman, and A. Pathiaseril. Molecular mechanics (mm3) calculations on aldehydes and ketones. *Journal of the American Chemical Society*, 113(12) :4505–4517, 1991.
- [194] W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives. The opl [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *Journal of the American Chemical Society*, 110(6) :1657–1666, 1988.
- [195] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives. Development and testing of the opl all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(45) :11225–11236, 1996.
- [196] W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives. Potential energy functions for atomic-level simulations of water and organic and biomolecular systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(19) :6665–6670, 2005.
- [197] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 114(25) :10024–10035, 1992.
- [198] A. Grossfield, P. Ren, and J. W. Ponder. Ion solvation thermodynamics from simulation with a polarizable force field. *Journal of the American Chemical Society*, 125(50) :15671–15682, 2003.
- [199] P. Ren and J. W. Ponder. Polarizable atomic multipole water model for molecular mechanics simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(24) :5933–5947, 2003.
- [200] H. Lin and D.G. Truhlar. Qm/mm : what have we learned, where are we, and where do we go from here ? *Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 117(2) :185–199, 2007.
- [201] P. Sherwood, A. H. de Vries, S. J. Collins, S. P. Greatbanks, N. A. Burton, M. A. Vincent, and I. H. Hillier. Computer simulation of zeolite structure and reactivity using embedded cluster methods. *Faraday Discussions*, 106 :79–92, 1997.
- [202] N. Reuter, A. Dejaegere, B. Maigret, and M. Karplus. Frontier bonds in qm/mm methods : a comparison of different approaches. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(8) :1720–1735, 2000.

- [203] J. Gao. Methods and applications of combined quantum mechanical and molecular mechanical potentials. *Reviews in computational chemistry*, 7 :119–186, 1996.
- [204] M. J. Field, P. A. Bash, and M. Karplus. A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 11(6) :700–733, 1990.
- [205] S. Dapprich, I. Komáromi, K. S. Byun, K. Morokuma, and M. J. Frisch. A new oniom implementation in gaussian98. part i. the calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 461 :1–21, 1999.
- [206] H. Lin and D. G. Truhlar. Redistributed charge and dipole schemes for combined quantum mechanical and molecular mechanical calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(17) :3991–4004, 2005.
- [207] V. Théry, D. Rinaldi, J. L. Rivail, B. Maigret, and G. G. Ferenczy. Quantum mechanical computations on very large molecular systems : The local self-consistent field method. *Journal of computational chemistry*, 15(3) :269–282, 1994.
- [208] X. Assfeld and J. L. Rivail. Quantum chemical computations on parts of large molecules : The ab initio local self consistent field method. *Chemical physics letters*, 263(1) :100–106, 1996.
- [209] G. Monard, M. Loos, V. Théry, K. Baka, and J. L. Rivail. Hybrid classical quantum force field for modeling very large molecules. *International journal of quantum chemistry*, 58 (2) :153–159, 1998.
- [210] N. Ferré, X. Assfeld, and J. L. Rivail. Specific force field parameters determination for the hybrid ab initio qm/mm lscf method. *Journal of computational chemistry*, 23(6) : 610–624, 2002.
- [211] F. Maseras and K. Morokuma. Imomm : A new integrated ab initio molecular mechanics geometry optimization scheme of equilibrium structures and transition states. *Journal of Computational Chemistry*, 16(9) :1170–1179, 1995.
- [212] T. Matsubara, F. Maseras, N. Koga, and K. Morokuma. Application of the new integrated mo mm(imomm) method to the organometallic reaction  $\text{pt}(\text{pr}3)_2 + \text{h}2$  ( $r = \text{h}, \text{me}, \text{t-bu}, \text{and ph}$ ). *The Journal of Physical Chemistry*, 100(7) :2573–2580, 1996.
- [213] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma. Oniom : A multilayered integrated mo+ mm method for geometry optimizations and single point energy predictions. a test for diels-alder reactions and  $\text{pt}(\text{p}(\text{t-bu})_3)_2 + \text{h}2$  oxidative addition. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(50) :19357–19363, 1996.



- [214] T. Vreven, K. Morokuma, Ö. Farkas, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch. Geometry optimization with qm/mm, oniom, and other combined methods. i. microiterations and constraints. *Journal of computational chemistry*, 24(6) :760–769, 2003.
- [215] T. Vreven and K. Morokuma. Investigation of the s 0 s 1 excitation in bacteriorhodopsin with the oniom (mo : Mm) hybrid method. *Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 109(3) :125–132, 2003.
- [216] S. Humbel, S. Sieber, and K. Morokuma. The imomo method : Integration of different levels of molecular orbital approximations for geometry optimization of large systems : Test for n-butane conformation and sn2 reaction : Rcl+ cl. *Journal of Chemical Physics*, 105(5) :1959–1967, 1996.
- [217] C. Bo and F. Maseras. Qm/mm methods in inorganic chemistry. *Dalton Transactions*, (22) :2911–2919, 2008.
- [218] V. P. Ananikov, D. G. Musaev, and K. Morokuma. Real size of ligands, reactants and catalysts : Studies of structure, reactivity and selectivity by oniom and other hybrid computational approaches. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 324(1) :104–119, 2010.
- [219] D. Balcells, G. Drudis-Solé, M. Besora, N. Dölker, G. Ujaque, F. Maseras, and A. Lledós. Some critical issues in the application of quantum mechanics/molecular mechanics methods to the study of transition metal complexes. *Faraday Discussions*, 124 :429–441, 2003.
- [220] R. Berthoud, N. Rendón, F. Blanc, X. Solans-Monfort, C. Copéret, and O. Eisenstein. Metal fragment isomerisation upon grafting a d2 ml4 perhydrocarbyl os complex on a silica surface : origin and consequence. *Dalton Transactions*, (30) :5879–5886, 2009.
- [221] P. Bordat, P. A. Cazade, I. Baraille, and R. Brown. Host and adsorbate dynamics in silicates with flexible frameworks : Empirical force field simulation of water in silicalite. *The Journal of chemical physics*, 132 :094501, 2010.
- [222] P. M. Zimmerman, M. Head-Gordon, and A. T. Bell. Selection and validation of charge and lennard-jones parameters for qm/mm simulations of hydrocarbon interactions with zeolites. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(6) :1695–1703, 2011.
- [223] A. Lesage, L. Emsley, M. Chabanas, C. Copéret, and J. M. Basset. Observation of a h-agostic bond in a highly active rhenium-alkylidene olefin metathesis heterogeneous catalyst by two-dimensional solid-state nmr spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(23) :4535–4538, 2002.
- [224] E. Clot and O. Eisenstein. Agostic interactions from a computational perspective : One name, many interpretations. *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II*, pages 37–62, 2004.

- [225] O. Eisenstein and Y. Jean. Factors favoring an m...hc interaction in metal-methyl complexes. an mo analysis. *Journal of the American Chemical Society*, 107(5) :1177–1186, 1985.
- [226] X. Solans-Monfort and O. Eisenstein. Dft calculations of nmr coupling constants : An additional tool to characterize the  $\alpha$ -agostic interaction in high oxidation state m-alkylidene complexes (m= re, mo and ta). *Polyhedron*, 25(2) :339–348, 2006.
- [227] O. Soubias, F. Jolibois, S. Massou, A. Milon, and V. Reat. Determination of the orientation and dynamics of ergosterol in model membranes using uniform  $^{13}\text{C}$  labeling and dynamically averaged  $^{13}\text{C}$  chemical shift anisotropies as experimental restraints. *Biophysical journal*, 89(2) :1120–1131, 2005.
- [228] M. R. Hansen, R. Graf, and H. W. Spiess. Solid-state nmr in macromolecular systems : Insights on how molecular entities move. *Accounts of Chemical Research*, 2013.
- [229] S. J. Opella and F. M. Marassi. Structure determination of membrane proteins by nmr spectroscopy. *Chemical reviews*, 104(8) :3587, 2004.
- [230] J. Salgado, S. L. Grage, L. H. Kondejewski, R. S. Hodges, R. N. McElhaney, and A. S. Ulrich. Membrane-bound structure and alignment of the antimicrobial  $\beta$ -sheet peptide gramicidin s derived from angular and distance constraints by solid state  $^{19}\text{F}$ -nmr. *Journal of biomolecular NMR*, 21(3) :191–208, 2001.
- [231] S. D. Cady, C. Goodman, C. D. Tatko, W. F. DeGrado, and M. Hong. Determining the orientation of uniaxially rotating membrane proteins using unoriented samples : a  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{15}\text{N}$  solid-state nmr investigation of the dynamics and orientation of a transmembrane helical bundle. *Journal of the American Chemical Society*, 129(17) : 5719–5729, 2007.
- [232] A. C. De Dios, J. G. Pearson, and E. Oldfield. Secondary and tertiary structural effects on protein nmr chemical shifts : an ab initio approach. *SCIENCE-NEW YORK THEN WASHINGTON-*, 260 :1491–1491, 1993.
- [233] T. B. Woolf and B. Roux. Molecular dynamics simulation of the gramicidin channel in a phospholipid bilayer. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 91(24) : 11631–11635, 1994.
- [234] C. Scheurer, N. R. Skrynnikov, S. F. Lienin, S. K. Straus, R. Brüsweiler, and R. R. Ernst. Effects of dynamics and environment on  $^{15}\text{N}$  chemical shielding anisotropy in proteins. a combination of density functional theory, molecular dynamics simulation, and nmr relaxation. *Journal of the American Chemical Society*, 121(17) :4242–4251, 1999.

- [235] L. Rougier, A. Milon, V. Réat, and F. Jolibois. Modelling the influence of hydrogen bond network on chemical shielding tensors description. giao-dft study of walp23 transmembrane  $\alpha$ -helix as a test case. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(26) :6999–7008, 2010.
- [236] A. Holt, L. Rougier, V. Réat, F. Jolibois, O. Saurel, J. Czaplicki, J. A. Killian, and A. Milon. Order parameters of a transmembrane helix in a fluid bilayer : case study of a walp peptide. *Biophysical journal*, 98(9) :1864–1872, 2010.
- [237] L. Rougier. *Dynamique et orientation de peptides transmembranaires : etude couplant calculs quantiques et RMN du solide*. PhD thesis, Universite Toulouse III, 2010.
- [238] S. Alavi, P. Dornan, and T. K. Woo. Determination of nmr lineshape anisotropy of guest molecules within inclusion complexes from molecular dynamics simulations. *ChemPhysChem*, 9(6) :911–919, 2008.
- [239] H. Mohammadi-Manesh, S. Alavi, T. K. Woo, M. Ashrafizaadeh, and B. Najafi. Molecular dynamics simulation of  $^{13}\text{C}$  nmr powder lineshapes of co in structure i clathrate hydrate. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 :8821–8828, 2009.
- [240] H. Mohammadi-Manesh, S. Alavi, T. K. Woo, and B. Najafi. Molecular dynamics simulation of nmr powder lineshapes of linear guests in structure i clathrate hydrates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(6) :2367–2377, 2011.
- [241] G. Buntkowsky, H. Breitzke, A. Adamczyk, F. Roelofs, T. Emmler, E. Gedat, B. Grünberg, Y. Xu, H. H. Limbach, I. Shenderovich, A. Vyalikh, and G. Findenegg. Structural and dynamical properties of guest molecules confined in mesoporous silica materials revealed by nmr. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(35) :4843–4853, 2007.
- [242] T. Azaïs, G. Hartmeyer, S. Quignard, G. Laurent, and F. Babonneau. Solution state nmr techniques applied to solid state samples : Characterization of benzoic acid confined in mcm-41. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(19) :8884–8891, 2010.
- [243] N. Folliet, C. Roiland, S. Bégu, A. Aubert, T. Mineva, A. Goursot, K. Selvaraj, L. Duma, F. Tielens, F. Mauri, G. Laurent, C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, and T. Azaïs. Investigation of the interface in silica-encapsulated liposomes by combining solid state nmr and first principles calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 133(42) :16815–16827, 2011.
- [244] F. Bloch, W. W. Hansen, and M. Packard. Nuclear induction. *Physical review*, 70(7-8) : 460–474, 1946.
- [245] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Physical Review*, 69 :37–38, 1946.
- [246] W. G. Proctor and F. C. Yu. The dependence of a nuclear magnetic resonance frequency upon chemical compound. *Physical Review*, 77(5) :717, 1950.

- [247] W. C. Dickinson. Dependence of the f19 nuclear resonance position on chemical compound. *Physical Review*, 77(5) :736, 1950.
- [248] N. F. Ramsey. Magnetic shielding of nuclei in molecules. *Physical Review*, 78(6) :699, 1950.
- [249] U. Haeberlen. *Advances in magnetic resonance*, volume 1. Academic Pr, 1976.
- [250] J. C. Facelli. Calculations of chemical shieldings : theory and applications. *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, 20(1) :42–69, 2004.
- [251] T. Helgaker, M. Jaszunski, and K. Ruud. Ab initio methods for the calculation of nmr shielding and indirect spin-spin coupling constants. *Chemical Reviews-Columbus*, 99(1) :293, 1999.
- [252] J. Vaara. Theory and computation of nuclear magnetic resonance parameters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(40) :5399–5418, 2007.
- [253] M. Schindler and W. Kutzelnigg. Theory of magnetic susceptibilities and nmr chemical shifts in terms of localized quantities. ii. application to some simple molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 76 :1919, 1982.
- [254] A. E. Hansen and T. D. Bouman. Localized orbital/local origin method for calculation and analysis of nmr shieldings. applications to c shielding tensors. *The Journal of chemical physics*, 82 :5035, 1985.
- [255] D. B. Chesnut and C. K. Foley. A basis set study of the nmr chemical shift in ph. *The Journal of chemical physics*, 85 :2814, 1986.
- [256] M. Kaupp, M. Bühl, and V. G. Malkin. *Calculation of NMR and EPR parameters : theory and applications*. Wiley-VCH, 2006.
- [257] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, and P. Pyykkö. How do spin-orbit-induced heavy-atom effects on nmr chemical shifts function ? validation of a simple analogy to spin-spin coupling by density functional theory(dft) calculations on some iodo compounds. *Chemistry- A European Journal*, 4(1) :118–126, 1998.
- [258] Y. Nomura, Y. Takeuchi, and N. Nakagawa. ] substituent effects in aromatic proton nmr spectra. iii substituent effects caused by halogens. *Tetrahedron Letters*, 10(8) :639–642, 1969.
- [259] P. Hrobarik, V. Hrobarikova, F. Meier, M. Repisky, S. Komorovsky, and M. Kaupp. Relativistic four-component dft calculations of 1h nmr chemical shifts in transition-metal hydride complexes : Unusual high-field shifts beyond the buckingham-stephens model. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(22) :5654–5659, 2011.

- [260] G. Schreckenbach and T. Ziegler. Calculation of nmr shielding tensors based on density functional theory and a scalar relativistic pauli-type hamiltonian. the application to transition metal complexes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 61(6) :899–918, 1997.
- [261] V. G. Malkin, O. L. Malkina, and D. R. Salahub. Spin-orbit correction to nmr shielding constants from density functional theory. *Chemical physics letters*, 261(3) :335–345, 1996.
- [262] M. Bühl, M. Kaupp, O. L. Malkina, and V. G. Malkin. The dft route to nmr chemical shifts. *Journal of computational chemistry*, 20(1) :91–105, 1999.
- [263] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders. Relativistic regular two-component hamiltonians. *Journal of Chemical Physics*, 99 :4597–4597, 1993.
- [264] M. Reiher and A. Wolf. Exact decoupling of the dirac hamiltonian. i. general theory. *The Journal of chemical physics*, 121 :2037, 2004.
- [265] L. B. Casabianca and A. C. de Dios. Ab initio calculations of nmr chemical shifts. *The Journal of chemical physics*, 128 :052201, 2008.
- [266] C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, C. Coelho, F. Pourpoint, T. Azais, S. E. Ashbrook, J. M. Griffin, J. R. Yates, F. Mauri, and C. J. Pickard. First-principles calculation of nmr parameters using the gauge including projector augmented wave method : A chemist point of view. *Chemical reviews*, 112(11) :5733–5779, 2012.
- [267] C. J. Jameson and A. C. de Dios. The nuclear magnetic shielding as a function of internuclear separation. *The Journal of chemical physics*, 98(3) :2208–2217, 1993.
- [268] D. B. Chesnut, D. W. Wright, and R. A. Macphail. Effects of torsion on the  $^{13}\text{C}$  chemical shift in ethane. *Chemical physics letters*, 151(4) :415–416, 1988.
- [269] J. Sehnert, K. Bärwinkel, and J. Senker. Theoretical calculations of hypersurfaces of the  $^{13}\text{C}$  chemical shift anisotropy in the co hn hydrogen bond and the benefit for the ab initio structure determination. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 824(1) : 58–70, 2007.
- [270] S. E. Ashbrook and D. M. Dawson. Exploiting periodic first-principles calculations in nmr spectroscopy of disordered solids. *Accounts of chemical research*, 2013.
- [271] C. Leforestier. Classical trajectories using the full ab initio potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics*, 68(10) :4406–4410, 1978.
- [272] T. Helgaker, E. Uggerud, and H. J. A. Jensen. Integration of the classical equations of motion on ab initio molecular potential energy surfaces using gradients and hessians : application to translational energy release upon fragmentation. *Chemical Physics Letters*, 173(2) :145–150, 1990.

- [273] G. J. Martyna and M. E. Tuckerman. Symplectic reversible integrators : Predictor–corrector methods. *The Journal of chemical physics*, 102 :8071, 1995.
- [274] D. Stueber. The embedded ion method : A new approach to the electrostatic description of crystal lattice effects in chemical shielding calculations. *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, 28(5) :347–368, 2006.
- [275] R. Bjornsson, H. Früchtl, and M. Bühl. 51v nmr parameters of voel3 : static and dynamic density functional study from the gas phase to the bulk. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(2) :619–627, 2011.
- [276] O. Takahashi, Y. Kohno, and M. Nishio. Relevance of weak hydrogen bonds in the conformation of organic compounds and bioconjugates : evidence from recent experimental data and high-level ab initio mo calculations. *Chemical reviews*, 110(10) :6049–6076, 2010.
- [277] Pan Wu, Robin Chaudret, Xiangqian Hu, and Weitao Yang. Noncovalent interaction analysis in fluctuating environments. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5 (9) :2226–2234, 2013.
- [278] R. J. Goddard, R. Hoffmann, and E. D. Jemmis. Unusual metal-carbon-hydrogen angles, carbon-hydrogen bond activation, and. alpha.-hydrogen abstraction in transition-metal carbene complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 102(26) :7667–7676, 1980.



## Résumé

Ce mémoire présente une approche théorique pour comprendre l'origine de différence de comportement dynamique de complexes alkylidènes, catalyseurs de type Schrock de la métathèse des oléfines, greffés sur un support de silice amorphe. Dans un travail antérieur, les différences entre les valeurs de l'anisotropie de déplacement chimique (CSA) obtenues par des mesures de RMN du solide et celles estimées par le calcul pour des systèmes figés avaient conduit à suggérer des régimes dynamiques différents pour ces complexes, certains étant proposés comme immobiles, d'autres comme mobiles. Dans le premier groupe se trouve les complexes du molybdène et dans le second les complexes du tungstène, rhénium et tantale. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes donc attachés à mettre en place une méthodologie pour déterminer ces CSA et donc la nature de la dynamique de chaque système qui conduit au CSA moyenné. Nous nous sommes d'abord intéressés à des systèmes moléculaires pour révéler des interactions non covalentes entre les complexes et le support de silice à partir d'une approche de type petit cluster en utilisant divers niveaux de calculs DFT et modèles moléculaires. Cette modélisation moléculaire de la silice étant insuffisante, nous avons entrepris une modélisation de la surface de silice amorphe par dynamique moléculaire classique dont les caractéristiques ont été comparées aux données expérimentales existantes. Le comportement dynamique de ces systèmes greffés sur silice amorphe a été simulé par dynamique moléculaire *ab initio* QM/MM, couplant une description quantique du complexe organométallique à une description classique du support. Ces études dynamiques ont conduit à des valeurs de CSA moyennées dans le temps de la dynamique. La comparaison de ces valeurs calculées et des valeurs expérimentales a permis d'apporter des éléments de réponse sur l'origine des différences de comportement dynamique de ces complexes alkylidènes. De façon remarquable des mouvements d'ensemble des espèces greffées par rapport à la surface de silice et des modifications de la coordination du métal par l'apparition d'interaction agostique contribuent à moyenniser le CSA.

Mots clés : Complexes alkylidènes supportés, Silice amorphe, RMN du solide, Anisotropie de déplacement chimique, Dynamique Moléculaire classique et *ab-initio*, DFT-QM/MM-NCI

## Abstract

This work presents a theoretical study aimed at analyzing the origin of the differences in the dynamics of alkylidenes complexes, known as Schrock olefin metathesis catalysts, supported on amorphous silica. The difference between the experimental chemical shift anisotropies (CSA) obtained from solid state NMR measurements and the values computed for the most stable configurations have been used in previous work to suggest different dynamical behaviors for the supported complexes. Some of the complexes were suggested to have limited mobilities while others were suggested to be mobiles. In the first group, one finds Mo complexes, and in the second, W, Re and Ta complexes. In this thesis, a methodology was established to compute the CSA and to obtain information on the dynamics that average the CSA over time. In the first part of this work, molecular species were considered and the non covalent interactions between the surface and the grafted complexes were studied with various DFT levels of calculations and various molecular models. This molecular modeling being inappropriate, a better representation of the surface of amorphous silica was carried out with classical molecular dynamic methods. The nature of the surface was analyzed and compared with available experimental information. In a following step, the dynamic behavior of these complexes was determined using an *ab initio* molecular dynamics (QM/MM) approach in which the metal fragments are treated at the quantum level and the support represented in a classical manner. These molecular dynamics studies yield time averaged CSA that are reasonably close to the experimental values and confirm in particular the partition into immobile (Mo) and mobile (W, Re, Ta) complexes. A detailed analysis of the results leads to a better understanding of the nature of the dynamics. Remarkably, motions relative to the silica surface and vibrations influencing the coordination sphere of the metal involving in particular agostic interactions both contribute to average the CSA.

Key words : Silica supported alkylidene complexes, amorphous silica, solid state NMR, Chemical shifts anisotropies, Classic and *ab initio* Molecular Dynamics, DFT-QM/MM-NCI.