Étude de la réduction de N2O par le mono- et dimère de titane à l'échelle moléculaire : Étude combinée expérimentale par la technique d'isolation en matrice de néon-FTIR et la chimie quantique

Asma Marzouk Marzouk Elmaalaoui

▶ **To cite this version:**

Asma Marzouk Marzouk Elmaalaoui. Étude de la réduction de N2O par le mono- et dimère de titane à l'échelle moléculaire : Étude combinée expérimentale par la technique d'isolation en matrice de néon-FTIR et la chimie quantique. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066001 . tel-00945661

HAL Id: tel-00945661

https://theses.hal.science/tel-00945661

Submitted on 12 Feb 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 DE DOCTORAT DE
l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE Spécialité

Chimie-Physique et Théorique

École doctorale Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre, ED388 Présentée par

Asma Marzouk (Elmaalaoui)

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Étude de la réduction de N_2O par le mono- et dimère de titane à l'échelle moléculaire : Étude combinée expérimentale par la technique d'isolation en matrice de néon – FTIR et la chimie quantique

Soutenance le 8 Janvier 2014 devant le jury composé de :

M. Alexis Markovits	Président de Jury
M. Majdi Hochlaf	Rapporteur
M. Stéphane Coussan	Rapporteur
M. Carlo Adamo	Examinateur
M. Jean-Michel Mestdagh	Examinateur
M^{me} Hélène Bolvin	Invitée
M. Esmaïl Alikhani	Directeur de thèse
M. Benoît Tremblay	Co-Encadrant de thèse

À mon chéri Mourad
À mon petit ange Fedy
À mes parents

Remerciements

Trois années sont très vite passées au LADIR....

Mes plus sincères remerciements vont à mon directeur de thèse, Monsieur Esmaïl Alikhani qui m'a fait confiance malgré les connaissances plutôt légères que j'avais en chimie théorique en Octobre 2010, pour ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques, pour sa constante disponibilité et pour le temps qu'il a consacré pour réviser ce manuscrit et à mon co-encadrant Monsieur Benoît Tremblay, avec qui j'ai effectué la partie expérimentale de mon travail de thèse, pour son enthousiasme, sa capacité d'écoute, sa présence permanente ainsi que pour l'ambiance amicale qui l'a su mettre en place. Qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance pour le temps et l'attention qu'ils m'ont accordés tout au long de ces années.

Je tiens à remercier Messieurs Majdi Hochlaf et Stéphane Coussan d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Monsieur Alexis Markovits m'a fait l'honneur de présider mon Jury de thèse. Madame Hélène Bolvin a accepté de participer au jury . Elle a également contribué à l'avancement d'une partie de mes résultats. Messieurs Carlo Adamo et Jean-Michel Mestdagh m'ont fait l'honneur de participer au jury.

Cette thèse n'aurait pas déroulée dans les bonnes conditions et la bonne ambiance sans quelques personnes exceptionnelles. Je leur en suis reconnaissante et je tiens à remercier particulièrement Bruno Madebène pour son aide précieuse dans mon initiation à la chimie théorique, à Emilie-Laure Zins, Vanessa Labet et Pascale Soulard pour leurs encouragements et pour les échanges aussi bien personnels que scientifiques. Je remercie également tout le personnel de LADIR pour l'ambiance chaleureuse.

Une pensée particulière à Monsieur Jean-Pierre Perchard pour sa participation précieuse dans ce travail de recherche, à Monsieur Laurent Manceron pour sa coopération et sa gentillesse et à Monsieur Peter Reinhardt pour sa collaboration et ses précieuses remarques.

Mes remerciements s'adressent enfin à mes parents qui m'ont toujours épaulée et encouragée malgré les distances et particulièrement à mon mari qui m'a soutenu tout le long de cette thèse et qui a bien géré mon stress et mes sautes d'humeur assez fréquentes ces derniers moments. Je te dois beaucoup.

Table des matières

A Introduction générale **1**

B Généralités : Approches Expérimentale et Théorique **7**

I Approche Expérimentale et notions de spectroscopie **9**

I.1 La spectroscopie Infrarouge 10

I.1.1 Molécules diatomiques 10

I.1.2 La molécule polyatomique 12

I.1.3 Montage expérimental 13

I.2 Les matrices de gaz rare 15

I.3 Préparation des échantillons 15

I.3.1 Effet de concentration 18

I.3.2 Effet de la photochimie 18

I.3.3 Effet de recuit 19

I.3.4 Effet de substitution isotopique 20

II Approches Théoriques **23**

II.1 L'équation de Schrödinger 24

II.2 Modèle Hartree-Fock : HF-SCF 27

II.2.1 Les orbitales moléculaires 27

II.2.2 Le Déterminant de Slater 27

II.2.3 L'approximation LCAO (Linear Combinaison of Atomic Orbitals) 29

II.2.4 L'approche du champ auto-cohérant (SCF : Self-Consistent-Field) 30

II.2.5 Les Limites de la méthode HF-SCF 32
II.3 Méthodes corrélées 33
II.3.1 Les méthodes Post-Hartree Fock - Post-HF-SCF 34
II.3.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité - DFT 37
II.4 Cas du dimère Cr_2 : **DFT** et **ab-initio** 50
II.5 Étude de la nature de la liaison chimique 52
II.5.1 L'analyse topologique QTAIM 53
II.5.2 L'analyse tolopogique ELF 56
II.5.3 L'analyse Orbitalaire NBO 58
II.6 Logiciels utilisés dans cette thèse 59

III Initiation expérimentale et théorique : CoO_6 61
III.1 Méthodologie et résultats expérimentaux 63
III.2 Méthodologie et Résultats théoriques 68
III.3 Analyse vibrationnelle 74
III.4 Structure électronique : BS-UDFT, $\left\langle \widehat{S^2} \right\rangle$ et NOON 77
III.5 Liaison chimique : analyses topologiques 79
III.6 Conclusion 80

C Réactivité de Titane avec N_2O 83

I Problématique 85
I.1 Introduction 85
I.2 Protocole expérimental 89
I.3 Résultats bruts 89

II Produits de la réaction 1 :1 (Ti + N_2O) 93
II.1 Étude expérimentale 94
II.1.1 Effet de concentration et de recuit 95
II.1.2 Effet isotopique 97
II.1.3 Effet de la photochimie 100
II.1.4 Le système $TiO/N_2/Ne$ 105
II.1.5 Conclusion 106
II.2 Étude théorique 106
II.2.1 Étude *ab initio* 108

II.2.2 Étude DFT 111
II.2.3 Analyse vibrationnelle 116
II.2.4 Mécanisme réactionnel 117
II.3 Analyses topologique et orbitalaire de l'interaction Ti – N 119
II.3.1 Analyse AIM 120
II.3.2 Analyse ELF 121
II.3.3 Analyse NBO 123

III Produits de la réaction 2 :1 (Ti_2 + N_2O) 125
III.1 Résultats expérimentaux 127
III.1.1 Effet de la photochimie 128
III.1.2 Effets isotopiques 131
III.1.3 Conclusion 136
III.2 Résultats théoriques 137
III.2.1 Propriétés électroniques de Ti_2O 137
III.2.2 Réactivité de Ti_2O avec N_2 146
III.3 Analyse vibrationnelle 150
III.4 Conclusion 152

D Conclusions générales et perspectives 153

Table des figures

I.1 Courbes de potentiel et niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique (vert) et anharmonique (bleu) 11

I.2 Schéma représentatif du montage expérimental 14

I.3 Illustartion de la procédure de la synthèse des échantillons 16

I.4 Schéma en coupe du cryostat 17

I.5 Schéma du système d'irradiation photochimique 19

II.1 Configurations dans les méthodes RHF, UHF et ROHF 32

II.2 Les corrélation traitées par chaque méthode corrélée 34

II.3 Courbe de potentiel de H_2 44

II.4 Procédure de Calcul BS – UDFT 46

II.5 Topologie du Laplacien de $Cr(CO)_6$ (à gauche) et celle du centre métallique agrandi (à droite). Les traits pleins représentent $\nabla^2\rho < 0$ et les traits pointillés correspondent aux laplaciens positifs $\nabla^2\rho > 0$. 55

II.6 Domaines de localisation de deux complexes Sc(CO) et Cu(CO) 58

II.7 Interaction Donneur/Accepteur vue par NBO 59

III.1 Spectres IR d'oxydes moléculaires de cobalt dans la région 1400 – 750 cm^{-1} observés après la formation de OCoO et la photoexcitation UV ainsi que la diffusion à 30K. La codéposition de $Co/^{16}O_2$ a été effectuée initiallement à 9K pour une composition $Co/O_2/Ar$ = 2,5/5/1000 (a), 2/20/1000 (b) et 0,3/40/1000. Notons que le symbole $\star$ désigne les agrégats d'ordre plus élevé. 64

III.2 Spectres IR bruts pour différents précurseurs isotopiques dans la région 1365 – 1330 cm^{-1}. 65

III.3 Spectres IR d'espèces isotopiques de CoO_6 dans la région 1365 – 1330 cm^{-1} après la soustraction des bandes liées à CoO_4. La contribution de chaque espèce dans le mélange initial est de $Co/O_2/Ar$ = 0,3/40/1000. Le spectre rouge est le résultat de la soustraction des absorbances dues aux composés issus de la réaction Co + O_2 +^{18} O_2 et ne correspond qu'aux absorptions d'espèces isotopiques contenant du $^{16}O^{18}O$. 65

III.4 Structures observées de la molécule CoO_4 69

III.5 Les modes de coordination possibles pour O_2 sur CoO_4 69

III.6 Les géométries optimisées des différentes structures possibles de l'espèce CoO_6 70

III.7 La stabilité relative des trois structures optimisées par de différentes fonctionnelles DFT. 73

III.8 Structures de MO_6 pour M = Cu, Cr et Co 77

III.9 (a) Laplacien de la densité de charge (b) Domaines de localisation ELF 79

I.1 N_2O : Les formes résonantes majoritaires. 86

I.2 Les orbitales frontières (dégénérées) de N_2O. 86

I.3 Le profil d'énergie potentielle de l'ionisation dissociative de NNO calculé au niveau QCISD(T)/Aug-cc-pVDZ . Les longueurs des liaisons sont exprimées en Å et les angles en degrés 87

I.4 Les bandes caractéristiques du monomère de N_2O 90

I.5 Les transitions vibroniques caractéristiques de Ti_2 91

I.6 Les bandes de vibrations des produits de réaction entre le Ti et les impuretés présentes en matrice 91

II.1 Principales vibrations NN observées après dépôt (a) et leur évolution après recuit à 11 K (b). 95

II.2 La vibration TiO observée : a) Après dépôt, b) Après recuit à 11 K. 96

II.3 Différents effets isotopiques observés pour la vibration NN de l'espèce [Ti(ȷ^1 − ONN)] : a) $^{14}N_2O$, b) $^{14}N_2O$ +^{15} N_2O, c) $^{15}N_2O$, d) $^{14}N^{15}NO$ 98

II.4 Différents effets isotopiques observés pour la vibration NN de l'espèce [OTi(ȷ^1 − NN)] : a) $^{14}N_2O$, b) $^{14}N_2O$ +^{15} N_2O, c) $^{15}N_2O$, d) $^{14}N^{15}NO$ 99

II.5 Différents effets isotopiques observés pour la vibration NN de l'espèce [OTi(ȷ^2 − NN)] : a) $^{14}N_2O$, b) $^{14}N_2O$ +^{15} N_2O, c) $^{15}N_2O$, d) $^{14}N^{15}NO$ 99

II.6 Évolution des bandes caractéristique des espèces [Ti($\jmath^1$ – ONN)] et [OTi($\jmath^1$ – NN)] : (a) après dépôt à 3 K , (b) après recuit à 10 K , (c) après irradiation et (d) la différence entre (c) et (b). 101

II.7 La cinétique du processus d'isomérisation. $\boldsymbol{\Delta}S(t) < 0$ est désigné par ◯, $\boldsymbol{\Delta}S(t) > 0$ par ■ et $\boldsymbol{\Delta}S(t) = 0$ par △. 102

II.8 La cinétique du processus d'isomérisation. ◯ pour $\boldsymbol{\Delta}S(t) < 0$, ■ pour $\boldsymbol{\Delta}S(t) > 0$ et △ pour $\boldsymbol{\Delta}S(t) = 0$. 102

II.9 Évolution des bandes caractéristiques des espèces OTi(η^1-NN)] (e-o) et [OTi(η^2-NN)] (s-o) après dépôt à 3 K (a) , un recuit à 10 K (b) et après irradiation à 1800 - 1300 nm (c). 103

II.10 La cinétique du processus [OTi($\jmath^1 - $NN)] → [OTi($\jmath^2 - $NN)] . ◯ pour $\boldsymbol{\Delta}S(t) < 0$, ■ pour $\boldsymbol{\Delta}S(t) > 0$ et △ pour $\boldsymbol{\Delta}S(t) = 0$. 104

II.11 Effet de la photochimie dans le proche IR sur les bandes d'absorption ν_{NN} des espèces e-o et s-o issues de la réaction TiO + N_2. (a)Après un dépôt de 90 min et un Recuit à 10 K, (b) après irradiation 106

II.12 Paramètres géométriques de ^{3}[OTi($\jmath^1 - $NN)] et ^{1}[OTi($\jmath^2 - $NN)] optimisées au niveau CCSD(T)/AVTZ. Les distances sont en Å et les angles en degrés. . . 109

II.13 Cycles thermochimiques de la réaction TiO + N_2 → OTi − N_2 calculés au niveau CCSD(T)/AVTZ 110

II.14 Variations d'énergie relative en fonction de % de HF calculées au niveau TPSSTPSS/Pop(2d). 113

II.15 Paramètres structuraux de tous les points stationnaires optimisés au niveau DFT 118

II.16 Deux voies de formation des espèces e-o et s-o 119

II.17 Carte de contours Lapalaciens des espèces ^{3}[OTi($\jmath^1 - $NN)] et ^{1}[OTi($\jmath^2 - $NN)] déterminés à partir des fonctions d'onde au niveau MP2/Pop(2d). Les traits pleins en bleu représentent les valeurs négatives du laplacien ($\nabla^2\rho < 0$ et les traits pointillés représentent les valeurs positives ($\nabla^2\rho > 0$) . Les BPCs sont en vert et RCP en rose. 120

II.18 Schéma comparatif des bassins ELF des molécules libres TiO et N_2 et des deux espèces e-o (à droite) et s-o (à gauche). 122

II.19 L'analyse orbitalaire de liaison des deux espèces $^3[OTi(\jmath^1 - NN)]$ et $^1[OTi(\jmath^2 - NN)]$ calculée à partir des orbitales SCF au niveau MP2/Pop(2d). (a) l'interaction donation/rétro-donation dans $^3[OTi(\jmath^1 - NN)]$; (b) Les orbitales NBO et HOMO impliquées dans la liaison Ti − N de l'espèce $^1[OTi(\jmath^2 - NN)]$ . . 124

III.1 Exemple d'effet de concentration de Ti : a) 20 Hz et b) 31 Hz. 128

III.2 Apparition d'une bande intense à 2124 cm^{-1} et diminution des intensités des bandes de Ti_2 sous l'effet de recuit : a) Après dépôt de 90 min et b) Après Recuit à 11 K 128

III.3 Illustration de la photo-conversion de l'espèce A en espèce B sous une irradiation dans le proche infrarouge 129

III.4 Évolution en fonction de temps de l'intensité des bandes à 2124 et 946 cm^{-1} sous l'effet des irradiations à 514 nm 130

III.5 Évolution en fonction de temps de l'intensité des bandes à 2124 et 946 cm^{-1} sous l'effet des irradiations à $830 < \lambda < 780$ nm 130

III.6 Les bandes caractéristiques de l'espèce B : a) Après dépôt, b) Après recuit à 11 K, c) Après irradiation dans le proche IR 131

III.7 Les décalages isotopiques des bandes caractéristiques de l'espèce A , a) $^{14}N_2O$, b) $^{14}N_2O +^{15} N_2O$, c) $^{15}N_2O$, d) $^{14}N^{15}NO$ 131

III.8 La structure isotopique de Ti dans la vibration TiO de l'espèce A 132

III.9 Les décalages isotopiques des bandes caractéristiques de l'espèce B , a) $^{14}N_2O$, b) $^{14}N_2O +^{15} N_2O$, c) $^{15}N_2O$, d) $^{14}N^{15}NO$ 133

III.10 Structures isotopiques de Ti observées pour l'espèce B 134

III.11 Les décalages isotopiques des bandes caractéristiques de l'espèce B , a) $^{14}N_2O$, b) $^{14}N_2O +^{15} N_2O$, c) $^{15}N_2O$, d) $^{14}N^{15}NO$ 136

III.12 Les courbes de surface de potentiel de la molécule Ti_2O dans les quatre états de spin possibles déterminées au niveau CASSCF. 139

III.13 Les courbes de surface de potentiel de la molécule Ti_2O dans les quatre états de spin possibles déterminées au niveau CASPT2. 140

III.14 Schéma des orbitales impliquées dans la triple liaison entre les deux atomes de Ti 140

III.15 La stabilité relative des différents états de spin de la molécule Ti_2O par rapport à l'état "singulet" 142

III.16 Comparaison de la stabilité énergétique des deux états électroniques les plus bas de la molecule Ti_2O 143

III.17 Les cartes de contours Laplacien du système Ti_2O calculées par deux fonctionnelles DFT : M06L et TPSSh. Le contour en bleu pour $\nabla^2\rho < 0$ et le contour rouge pour $\nabla^2\rho > 0$ 145
III.18 La topologie ELF de la molécule Ti_2O 146
III.19 Les paramètres géométriques et les énergies de dissociations optimisés au niveau M06L/Pop(2d) pour les deux états "singulet" et "triplet". Les paramètres optimisés de l'état triplet sont entre parenthèses 147
III.20 Les paramètres géométriques optimisés avec M06L/Pop(2d) en noir et CASPT2 en rouge. Les longueurs des liaisons sont en Å et les angles en degrés. 149
III.21 Contours du Laplacien des structures S1 et S6 à partir des fonction d'onde M06L/Pop(2d). Les cercles verts représentent les BCP et les cercles roses les RCP. 150

Liste des tableaux

II.1 Les OM du complexe $(CoO_2)(O_2)_2$ dans son état fondamental $^{(2)}A$ 49

II.2 Les OM de Cr_2 dans l'état fondamental $X\ ^{(1)}\Sigma_g^+$ 51

II.3 Points critiques de rang r = 3. 54

III.1 Les absorptions IR (cm^{-1}) observées pour les produits CoO_6 dans l'Argon solide. Les intensités relatives sont reportées entre crochets. 66

III.2 Les absorptions IR (cm^{-1}) observées pour le deuxième isomère de CoO_6 dans l'Argon solide. Les intensités relatives sont dans les crochets. 67

III.3 Energies relatives obtenues pour les structures stables à l'état de spin doublet et quadruplet, calculées au niveau M06L/6-311+G(2d). 71

III.4 Paramètres géométriques des structures optimisées à l'état doublet au niveau de calcul M06L/6-311+G(2d). Les paramètres géométriques à l'état quadruplet sont entre parenthèses 71

III.5 Les fréquences de vibrations théoriques (en cm^{-1}) pour les trois structures retenues de CoO_6. Les calculs sont faits au niveau M06L/Aug-cc-pVTZ (Les intensités relatives sont entre parenthèses). 75

III.6 Comparaison entre les fréquences expérimentales et calculées (cm^{-1}) pour la structure de l'état fondamental de CoO_6, CT. 76

III.7 Les OM du complexe $(CoO_2)(O_2)_2$ dans son état fondamental $^{(2)}A$ 78

I.1 Tableau récapitulatif de spectres IR enregistrés en matrice de néon. Les effets de recuit et d'irradiation dans le domaine spectral UV – proche IR sont également reportés. 92

II.1 Les fréquences et les décalages isotopiques observées des trois espèces piégées dans la matrice de néon à 3 K. 97

II.2 Effet du modèle théorique sur l'énergie relative (kcal/mol). 107

II.3 Énergies de liaison (D_e en kcal/mol) des deux espèces s-o et e-o par l'approche "Coupled Cluster". 109

II.4 Données énergétiques (en kcal/mol) et géométriques (en Å) des deux espèces $^1[OTi(\text{ȷ}^2-NN)]$ et $^3[OTi(\text{ȷ}^1-NN)]$ obtenues avec des fonctionnelles pures DFT et la base Pop(2d). 112

II.5 Données énergétiques (en kcal/mol) et géométriques (en Å) des deux espèces e-o et s-o obtenues avec des fonctionnelles hybrides et la base atomique Pop(2d). 113

II.6 Données énergétiques (en kcal/mol) et géométriques (en Å) des deux espèces e-o et s-o obtenues avec trois fonctionnelles double-hybrides et la base atomique Pop(2d). 114

II.7 Données énergétiques (en kcal/mol) et géométriques (en Å) des deux espèces e-o et s-o obtenues avec trois fonctionnelles de type LC- et la base atomique Pop(2d). 115

II.8 Les fréquences et leurs décalages isotopiques observés et calculés. Les intensités relatives sont données entre parenthèses. 116

II.9 Comparaison entre les données topologiques, calculées par l'approche AIM au niveau MP2/Pop(2d), des points critiques présents dans les deux espèces $^3[OTi(\text{ȷ}^1-NN)]$ et $^1[OTi(\text{ȷ}^2-NN)]$ et celles des entités libres N_2 et TiO. ρ est exprimée en (e/Å^3), $\nabla^2\rho$ en (e/Å^5) et H en (Hartree/Å^3), charge atomique Q en ($|e|$). 121

II.10 La population des bassins de valence (en $|e|$ dans les espèces étudiées, calculées au niveau MP2/Pop(2d) 122

III.1 Les fréquences observées (en cm^{-1}) en matrice de néon pour l'espèce A avec les substituants isotopiques $^{14}N^{14}NO$, $^{14}N^{15}NO$ et $^{15}N^{15}NO$. Les intensités relatives entre parenthèses sont déterminées par rapport à la bande la plus intense 132

III.2 Les fréquences observées (en cm^{-1}) en matrice de néon pour l'espèce B avec les substituants isotopiques $^{14}N^{14}NO$, $^{14}N^{15}NO$et $^{15}N^{15}NO$. Les intensités relatives entre parenthèses sont déterminées par rapport à la bande la plus intense. 135

III.3 Les énergies relatives (en kcal/mol) et les paramètres géométriques (distances r en Å et angles $\widehat{TiOTi}$ en °) de quatre états de spin attendus pour la molécule Ti_2O 138

III.4 Les informations topologiques (ρ, $\nabla^2\rho$, H(X,Y) et ϵ de tous les BCPs(X, Y) et le RCP(O, Ti, Ti) calculés au niveau M06L/Pop(2d). (X= Ti, Y= Ti, O) . 145
III.5 Les points critiques QTAIM des structures S1 et S6 150
III.6 Les fréquences anharmoniques observées et les vibrations harmoniques calculées (en cm^{-1}) avec M06L/Pop(2d) des deux espèces observés 151

Première partie

Introduction générale

Le gaz hilarant ne fait plus rire ! [1]

Le ***protoxyde d'azote***, également appelé *oxyde nitreux*, *hémioxyde d'azote* ou encore *gaz hilarant*, est un gaz employé depuis la fin du 18^{e} siècle à des fins récréatives (gaz hilarant) et médicales (anesthésie). En 1895, un scientifique suédois, Svante Arrhénius, analyse le mécanisme de l'effet de serre. Celui-ci, provoqué principalement par la présence dans l'atmosphère de gaz tels que le dioxyde de carbone (CO_2), la vapeur d'eau (H_2O), le méthane (CH_4) et le protoxyde d'azote (N_2O), est indispensable à la vie. Ces gaz captent et maintiennent l'énergie réfléchie par le rayonnement solaire. Sans cet effet de serre naturel, la température moyenne sur la terre serait très basse. [1] Toutefois les activités humaines rejettent des gaz à effet de serre dans l'atmosphère d'une façon de plus en plus importante ce qui conduit à une augmentation des concentrations atmosphériques de ces gaz, avec comme résultat un réchauffement global de la terre.

La plupart des travaux de recherche s'intéresse à la réduction de CO_2 car c'est le gaz le plus produit et émis. Cependant, l'impact négatif du protoxyde d'azote sur l'environnement est beaucoup plus important. Il dérive de sa capacité d'absorber les rayonnement infrarouge, contribuant ainsi à l'effet de serre, depuis qu'il est considéré comme un gaz à une longue durée de vie dans l'atmosphère (environ 130 années) et que son pouvoir de réchauffement est très élevé par rapport au dioxyde de carbone [2,3] malgré sa faible quantité produite.

Un grand intérêt a été , par conséquent, accordé à la décomposition catalytique et biologique de N_2O issu des rejets industriels, particulièrement des processus de production de l'acide nitrique et adipique et aussi du secteur de l'agriculture. De point de vue catalytique, la décomposition directe du protoxyde d'azote est le processus le plus utilisé pour réduire son émission. La plupart des catalyseurs commerciaux actifs contiennent principalement des métaux de transition à base de Rh, Co, Ru, Fe, Ni, Pd et Pt aboutissant à la formation des oxydes des métaux et la libération de N_2. Par exemple, des catalyseurs à base de CoO_x, développés depuis les années 70, [4] ne sont efficaces à la décomposition de N_2O qu'à haute

1. Techno-Science.net, 29/8/2009

température ($T \geq 800°C$).[5,6]

De point de vue biologique, la décomposition de N_2O en N_2 et H_2O est réalisée par une enzyme appelée le métal-enzyme réductase de N_2O (N_2OR) pendant la dénitrification biologique.[7,8] Le site actif de cette enzyme contient quatre ions de cuivre coordiné à un centre sulfureux.

L'étude de la réaction entre un centre métallique (son agrégat ou son oxyde) $M_n + N_2O$ nous permet d'avoir une vision détaillée sur le plan thermodynamique et cinétique, des processus de formation et de rupture des liaisons au niveau strictement moléculaire. L'étude de certains composés impliquant des métaux de transitions rencontrent toutefois des difficultés. La cause principale est le très grand nombre d'états électroniques excités de basse énergie qui caractérise ces systèmes. A titre indicatif, l'activation de H_2 par le cation Sc^+ n'a pu être bien décrite qu'en considérant 65 états électroniques.[9] Il est donc indispensable de recourir à la fois à la caractérisation expérimentale et à la description théorique.

Les détracteurs de la DFT lui reprochent d'être hasardeuse puisque, contrairement aux résultats des méthodes post-HF qui, par définition, sont meilleures lorsque l'on augmente la base ou lorsque l'on tend vers l'interaction de configuration complète, une méthode de calcul DFT peut être adaptée à un système et donner des résultats totalement aberrants pour un autre. Il est donc nécessaire, pour s'assurer de l'adéquation d'une fonctionnelle à l'étude d'une espèce donnée, de comparer les résultats aux données expérimentales disponibles. On peut alors, après que la méthode de calcul utilisée soit validée, compléter les connaissances sur l'espèce en question en analysant, par exemple, la nature de la liaison chimique ou sa réactivité en construisant des surfaces d'énergie potentielle. Il est donc nécessaire dans cette optique d'avoir un nombre suffisant de données expérimentales et/ou provenant des méthodes post-HF de haute qualité, pour nous orienter dans l'établissement d'une stratégie de calcul DFT pertinente.

Par ailleurs, les travaux récents effectués au LADIR ont montré que le titane atomique ne réagit pas avec la molécule d'azote, ou le monoxyde de carbone, dans son état fondamental, tandis que la réaction du dimère, Ti_2, est spontanée, même à très basse température, dont le chemin réactionnel a été élaboré à l'aide des données expérimentales et théoriques.[10] La singularité du dimère de titane dans sa réaction vis-à-vis de $N \equiv N$ a été une motivation supplémentaire pour étendre le travail déjà engagé dans le LADIR au cas de $Ti_n + N_2O$ avec $n = 1$ et $n = 2$.

Ce manuscrit est devisé en deux parties. Une première partie, consacrée aux généralités expérimentales et théoriques, contient trois chapitres. Les techniques expérimentales et théoriques utilisées seront présentées dans les deux premiers chapitres. Le dernier chapitre de cette première partie est réservé à un travail d'initiation expérimentale et théorique sur la molécule CoO_6 comme une suite d'un travail déjà effectué dans le laboratoire.

La deuxième partie de ce manuscrit est dédiée aux résultats expérimentaux et théoriques obtenus pour la réactivité de titane (Ti et Ti_2) avec N_2O.

Deuxième partie

Généralités : Approches Expérimentale et Théorique

Chapitre I

Approche Expérimentale et notions de spectroscopie

Sommaire

I.1 La spectroscopie Infrarouge 10

I.1.1 Molécules diatomiques 10

I.1.2 La molécule polyatomique 12

I.1.3 Montage expérimental 13

I.2 Les matrices de gaz rare 15

I.3 Préparation des échantillons 15

I.3.1 Effet de concentration 18

I.3.2 Effet de la photochimie 18

I.3.3 Effet de recuit 19

I.3.4 Effet de substitution isotopique 20

Ce chapitre introduit l'approche expérimentale en matrice de gaz rare pour l'étude de la réactivité de Ti avec N_2O. Je commencerai par présenter au début quelques brefs rappels sur les vibrations moléculaires et les transitions électroniques.

I.1 La spectroscopie Infrarouge

Les rappels spectroscopiques qui vont être introduits se rapportent principalement aux propriétés des molécules **polyatomiques** isolées que nous allons étudier avec un petit rappel sur les molécules diatomiques. Uniquement la spectroscopie de vibration sera présentée car la rotation moléculaire des produits que nous considérons est bloquée par la cage matricielle. Il existe indiscutablement des systèmes, pour lesquels la rotation moléculaire peut être observée en matrice de gaz rare, comme par exemple l'eau, mais ces observations concernent essentiellement les molécules contenant des hydrogènes.

I.1.1 Molécules diatomiques

Les niveaux d'énergie vibrationnelle d'une molécule diatomique , dans le cadre de l'approximation harmonique, sont donnés par :

$$E_\upsilon = h\nu(\upsilon + \frac{1}{2}) = hc\omega_e(\upsilon + \frac{1}{2}) \tag{I.1}$$

Avec h est la constante de Planck (6,626. 10^{-34} J.s), c la célérité de la lumière (3. 10^{10} cm.s^{-1}), ω_e le nombre d'onde de vibration de l'oscillateur harmonique (cm^{-1}), υ le nombre quantique vibrationnel (υ = 0, 1, 2, ...) et ν la fréquence de vibration. Cette dernière est reliée à la masse réduite de la molécule diatomique μ, tel que :

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

La fréquence de vibration est alors exprimée par :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Il est plus commode d'exprimer les niveaux d'énergie sous la forme de termes spectraux, fonctions des nombres quantiques. Le terme vibrationnel G(v) a toujours la dimension d'un nombre d'onde. Dans l'approximation harmonique, les niveaux vibrationnels sont régulièrement espacés de hν. De plus, à l'état de plus basse énergie ($\nu = 0$), l'énergie vaut $\frac{1}{2}h\nu_0$.

La valeur des niveaux d'énergie est donnée par une grandeur dite 'terme spectral vibrationnel', exprimée par la relation suivante :

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) \tag{I.2}$$

L'approximation harmonique présente, cependant, quelques limitations :

- Selon le modèle harmonique (voir la Figure I.1), on ne peut observer que la *fondamentale* ν_0 et non les *harmoniques* $2\nu_0$, $3\nu_0$, etc.
- L'énergie potentielle croît indéfiniment à mesure que la distance inter-nucléaire augmente. Ceci veut dire qu'il faudrait fournir une énergie infinie pour séparer les deux atomes, ce qui n'est pas correcte car cette dernière énergie est finie, puisqu'elle converge à l'énergie de dissociation de la molécule.

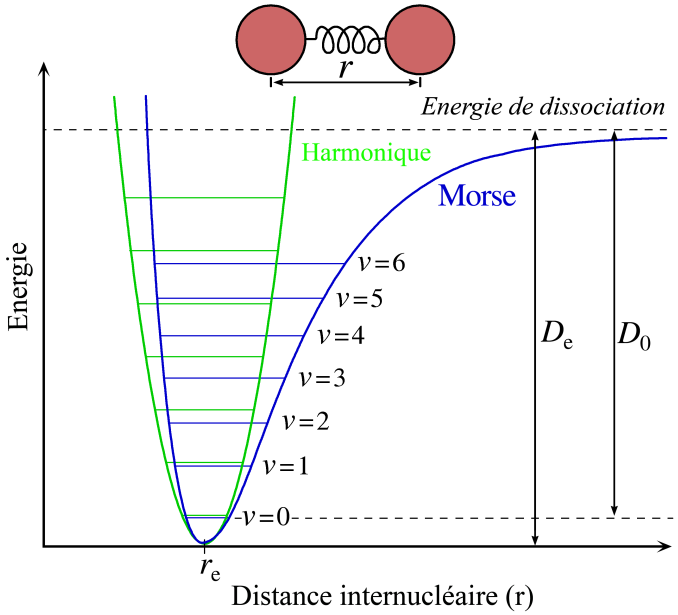


Figure I.1 – Courbes de potentiel et niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique (vert) et anharmonique (bleu)

L'énergie potentielle réelle est donc représentée par une courbe qui n'est pas une parabole, c'est l'approximation anharmonique. Une conséquence de l'anharmonicité de l'oscillateur est un rapprochement des niveaux vibrationnels quand les énergies augmentent. Il en résulte essentiellement que les niveaux ne sont plus équidistants. Les harmoniques ne sont donc plus des multiples de l'énergie de la transition fondamentale. L'anharmonicité modifie donc la valeur du terme

vibrationnel G_υ terme qui s'exprime par :

$$G(\upsilon) = \omega_e(\upsilon + \frac{1}{2}) - \omega_e(\upsilon + \frac{1}{2})^2 x_e + .. \tag{I.3}$$

x_e étant le coefficient d'anharmonicité. Avec cette équation, on comprend pourquoi les niveaux d'énergie ne sont pas équidistants.

I.1.2 La molécule polyatomique

Une molécule polyatomique avec N atomes (N>2) possède 3N-6 modes normaux de vibration (3N-5 modes s'il s'agit d'une molécule linéaire). Ces modes normaux de vibration constituent les bandes d'absorption fondamentales caractéristiques de la molécule. Le caractère polyatomique des molécules leur confère certaines particularités notamment en mettant en jeu des mouvements complexes générant des interactions couplées. Ainsi, certaines vibrations sont composées de plusieurs modes pouvant également faire intervenir des transitions simultanées : lorsqu'il s'agit d'un mouvement correspondant à l'addition de plusieurs fois le même mode, on parle des bandes de vibrations harmoniques, mais lorsque les modes sont différents, les bandes sont dites de combinaison.

En effet, pour chaque mode normal, la molécule possède des niveaux d'énergie quantifiés. Le calcul quantique donne l'énergie de ces niveaux sous forme d'une formule analogue aux molécules diatomiques. Un nombre quantique υ s'introduit et la règle de sélection est encore $\Delta\upsilon = \pm 1$ avec grande probabilité et $\Delta\upsilon = \pm 2$; ± 3 ; ... avec une probabilité plus faible.

Pour illustrer la description de niveaux de vibration pour une molécule polyatomique, nous prenons l'exemple de la molécule de H_2O :
3N - 6 = 3 modes normaux ; ν_1, ν_2, ν_3 correspondent aux trois modes normaux.

État fondamental : $\nu_1 = 0$; $\nu_2 = 0$; $\nu_3 = 0$; en abrégé : état 0,0,0

On observe, entre autres, deux bandes de vibration fondamentale :

1 595,0 cm-1 : transition 0,0,0 $\longrightarrow$ 0,1,0 (excitation du mode ν_2)
3 755,8 cm^{-1} : transition 0,0,0 $\longrightarrow$ 0,0,1 (excitation du mode ν_3)

et plusieurs bandes dites de combinaison. Par exemple, la bande apparaissant à 5 332,0 cm^{-1} correspond à la transition simultanée entre le niveau fondamental 0,0,0 et les premiers niveaux de vibration des modes ν_2 et ν_3, en abrégé 0,1,1. La transition, en abrégé s'écrit ainsi :
5 332,0 cm^{-1} : transition 0,0,0 $\longrightarrow$ 0,1,1

L'expression des termes vibrationnels pour un ensemble de n oscillateurs polyatomiques est donnée par :

$$\sum_{i=1,n} G(\upsilon_i) = \sum_i \omega_i(\upsilon_i + \frac{d_{ij}}{2}) + \sum_{i \leq j} x_{ij}(\upsilon_i + \frac{d_i}{2})(\upsilon_j + \frac{d_j}{2}) + .. \qquad \text{(I.4)}$$

où d_i est le degrés de dégénérescence du niveau i, et x_{ij} est le coefficient d'anharmonicité entre les niveaux vibrationnels i et j.

I.1.3 Montage expérimental

Le spectromètre IR utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier, Bruker IFS 120, à haute résolution allant jusqu'à 0,002 cm^{-1}. L'avantage que peut présenter ce spectromètre par rapport au spectromètre classique est l'interféromètre de Michelson. Il est constitué d'une séparatrice, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile. La source du spectromètre émet une lumière polychromatique qui passe par l'interféromètre et est scindée en deux faisceaux identiques par la séparatrice. Les deux faisceaux sont réfléchis par les deux miroirs, fixe et mobile, vers l'échantillon. Le signal obtenu par le détecteur , situé après l'échantillon sur le parcours du faisceau est un interférogramme dont la transformée de Fourier (TF) donnera le spectre d'absorption dans l'espace des nombre d'onde.

Pour couvrir une large gamme spectrale, il suffit de combiner sources, séparatrices et détecteurs de manière appropriée au domaine spectral d'étude pour en optimiser la détection.

Il existe quatre sources IR dans le spectromètre, cinq détecteurs et cinq séparatrices. Toutefois, dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes limités au domaine spectral entre 80 et 9000 cm^{-1}. Nous utilisons à cet effet :

1. Deux sources :
   - Un globar, constitué d'un bâtonnet de carbure de silicium porté à 1000 °C environ. Elle est utilisée dans un domaine spectral de 80 à 4500 cm^{-1}.

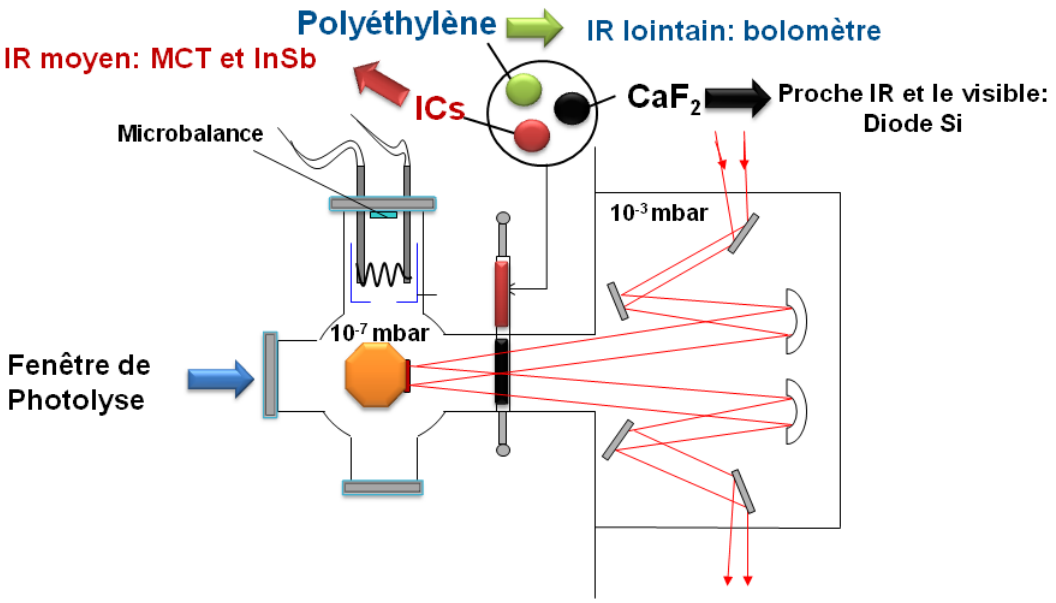


Figure I.2 – Schéma représentatif du montage expérimental

– Une lampe à filament de tungstène qui couvre le domaine de 2500 à 25000 cm^{-1}.

2. Trois détecteurs :

– Le bolomètre, détecteur thermique qui fonctionne à la température de l'Hélium liquide et couvre le lointain IR (15 - 650 cm^{-1}).
– Le detecteur HgCdTe (nommé MCT), photoconducteur, fonctionne à la température de l'azote liquide , et couvre la gamme entre 500 et 5000 cm^{-1}.
– Le detecteur InSb, photovoltaïque, fonctionne à la température de l'azote liquide et couvre la gamme 2000 - 9000 cm^{-1}.

3. Deux séparatrices :

– Une séparatrice "composite" (silicium sur Mylar) pour le domaine de 15 - 650 cm^{-1}
– Une séparatrice en KBr/Ge , optimale pour la région 400 - 5000 cm^{-1} mais qui donne quand même des photons jusqu'à 9000 cm^{-1}

I.2 Les matrices de gaz rare

La méthode de l'isolation en matrice initialement utilisée par Pimentel et ses collaborateurs[11] implique un piégeage des espèces réactives, dans des gaz rares à l'état solide. Comme la formation d'une espèce pourait se faire en plusieurs étapes, le piégeage des intermédiaires réactionnels permet d'envisager un éventuel mécanisme réactionnel. Le piégeage se fait via la condensation du gaz matriciel à très basse température (à 3 Kelvin pour le néon et 10 Kelvin pour l'argon), formant une cage, ce qui permet la stabilité des molécules dans un environnement non-réactif. Il est important que le gaz matriciel soit inerte et n'interagit pas avec les produits formés. C'est pour cette raison que les gaz rares sont les plus appropriés, surtout pour les systèmes métalliques où les métaux de transition sont assez réactifs.

Le choix du gaz rare est basé sur sa polarisabilité et le décalage des propriétés spectroscopiques par rapport à l'étude en phase gazeuse (correspondant aux conditions réelles). Une étude spectroscopique approfondie par Jacox[12] sur des diatomiques isolées dans les matrices les plus répondues (xénon, diazote, argon et néon), a montré que le néon présente le plus faible décalage, vers les basses fréquences, par rapport à la phase gazeuse, de l'ordre de moins de 1% suivi de l'argon ($< 2\%$). D'après l'étude de Jacox, il a été montré que l'ordre croissant du décalage est : Ne $<$ Ar $<$ Xe $<$ N_2, avec une possibilité de réactivité avec N_2, d'où le choix du néon pour nos expériences.

I.3 Préparation des échantillons

Dans cette section, nous présentons d'une façon générale la voie de synthèse des échantillons ainsi que les différentes expériences à faire pour pouvoir dépouiller les spectres infrarouges et corréler les bandes entre elles. Touts les détails concernant la synthèse et le traitement des échantillons seront donnés dans les chapitres dédiés aux résultats expérimentaux.

Les échantillons sont formés en co-déposant les atomes de titane évaporés thermiquement et le mélange gazeux contenant le ligand (N_2O) dans un excès de gaz matriciel sur un des six miroirs rhodiés et refroidis à 3 K (voir la Figure I.3).

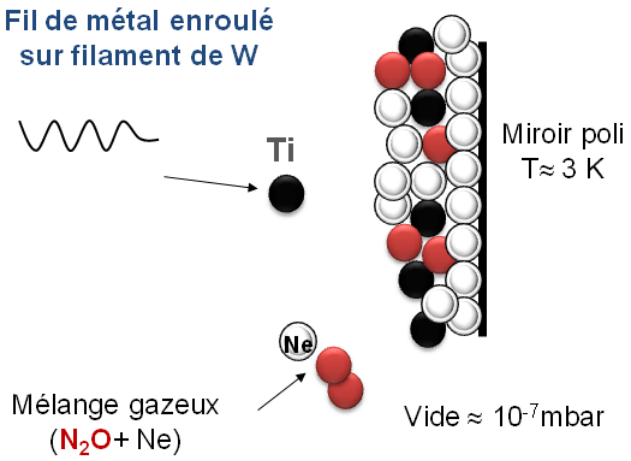


Figure I.3 – Illustartion de la procédure de la synthèse des échantillons

L'évaporation thermique du métal est obtenue en plaçant le filament sur des électrodes de cuivre, refroidies par un flux d'eau continu. Ces électrodes sont branchées à un transformateur à basse tension. En montant l'intensité du courant (allant jusqu'à 50 A), le filament métallique chauffe et le métal s'évapore. Plus l'intensité monte, plus la quantité évaporée augmente et inversement. La quantité de métal évaporée est contrôlée à l'aide d'une microbalance à quartz piézo-électrique placée derrière le filament. La concentration est déterminée en terme de « Hertz » correspondant à la fréquence de vibration de l'oscillateur dans la microbalance. Une variation de fréquence de 1 Hertz, lors du dépôt du métal, pendant 1 min correspond à une quantité du métal déposée de $17{,}6\times10^{-9}$ g. min^{-1}. Cette valeur a été déterminée par un pré-étalonnage en pesant le filament avant et après une durée déterminée de dépôt. Pour le titane, de $M_{Ti} = 48$ $g.mol^{-1}$, on obtient alors :
1 $Hz.min^{-1} = 0.37\times10^{-9}$ $mol.min^{-1}$

Au niveau du cryostat, le vide, lors du dépôt, est d'environ 10^{-7} mbar et à cette pression le libre parcours moyen des atomes et des molécules en phase gazeuse est de plus de 500 m. La distance qui sépare le filament et le miroir froid n'est que de 0,11 m, donc les collisions en phase gazeuse, avant d'atteindre la cible, sont très peu probables. La réaction de formation des espèces se fait à la surface du miroir au moment de la formation de la matrice et non préalablement en phase gazeuse. Les conditions expérimentales, lors de la synthèse, ont une grande influence aussi bien sur l'échantillon formé que sur la qualité du spectre

enregistré. Il faut , en effet, s'assurer qu'elles sont contrôlées au mieux tout au long du dépôt.

Il existe plusieurs paramètres contrôlables qui nous permettent d'optimiser les propriétés optiques de l'échantillon. Une élévation de la température pendant le dépôt permet d'obtenir des échantillons bien plus transparents et homogènes, et donc moins de pertes en transmission par diffusion lumineuse. De plus elle permet une meilleure diffusion des espèces dans la matrice et favorise ainsi les molécules de plus grande taille. Mais en réalité, nous préférons maintenir la température basse, afin de limiter la formation des gros agrégats. Enfin, il nous est possible de faire varier le temps de dépôt qui doit être un bon compromis entre l'accumulation suffisante de produit et une transparence optimum de l'échantillon. Les temps de dépôt varient en général de 5 à 120 minutes en fonction du résultat que l'on cherche à observer.

Une fois la synthèse de l'échantillon terminée, le cryostat est tourné de 90° de façon à placer le miroir de dépôt devant le rayonnement du spectromètre (Figure I.4).

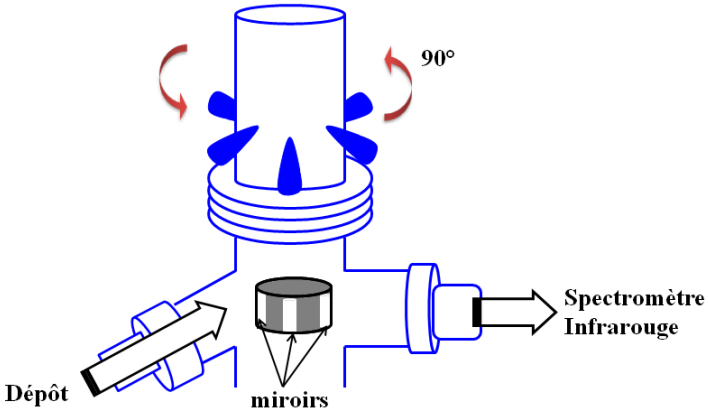


Figure I.4 – Schéma en coupe du cryostat

Les spectres sont alors enregistrés en mode transmission-réflexion. Nous enregistrons nos spectres généralement à une résolution de 0,1 cm^{-1}. Lors des étapes de l'acquisition du spectre infrarouge, l'enregistrement d'un spectre dit « de référence » est nécessaire. Il est préalablement enregistré sur un miroir propre, c'est-à-dire un miroir sur lequel aucun dépôt n'a été fait. Le spectre de référence correspond au spectre d'émission de la source vu au travers de la lame séparatrice et les composantes optiques du spectromètre. Il fournit $I_0(\nu)$. Après la

synthèse de l'échantillon, un second spectre est enregistré, qui donne $I_s(\nu)$, le spectre d'absorbance peut alors être calculé :

$$Abs(\nu) = -log(\frac{I_s(\nu)}{I_0(\nu)}) \tag{I.5}$$

Ayant un spectre IR avec nombreuses bandes d'absorption, l'attribution directe de ces bandes à des espèces précises s'avère une tache incertaine. Un phénomène particulier peut également être remarqué dans les spectres IR, c'est la présence d'autres bandes de vibrations autour de la bande principale, dues à ce qu'on appelle «effet de sites». Quand la molécule se piège dans plusieurs sites différents, la vibration se trouve perturbée différemment d'un site à l'autre ce qui se traduit par un éclatement de la bande d'absorption en plusieurs composantes et donc on observerala présence d'un doublet ou triplet pour une vibration donnée. Nous avons alors besoin d'une série supplémentaire d'expériences tels que l'effet de la concentration du métal et du ligand, l'effet de la photochimie , l'effet de recuit et l'effet des substituons isotopiques.

I.3.1 Effet de concentration

Il consiste à faire varier les quantités de métal (Titane) ou de ligand (N_2O) dans la matrice. Cet effet de concentration nous permet d'établir la stœchiométrie des espèces mais ne renseigne pas sur leur structure. Pour former des espèces pauvres en métal et riches en ligand, il nous suffit de diminuer la quantité du métal et d'augmenter celle du ligand dans le mélange gazeux. De même pour favoriser les espèces à haute stœchiométrie en métal, il suffit d'augmenter l'intensité du courant et donc d'évaporer plus de métal.

I.3.2 Effet de la photochimie

La photochimie ou la photo-excitation peut permettre de porter une espèce dans un autre conformère qui pourrait se stabiliser dans la matrice. Ce processus de photochimie se fait en exposant l'échantillon à une lumière dont son énergie dépend du filtre utilisé. Cette photo-excitation nous permet potentiellement de faire une sélection des espèces à partir d'informations importantes, telles que :

– Établir la corrélation entre les différentes bandes d'absorption d'une même

espèce, en suivant leur évolution après une série d'irradiation.

– Déterminer les différents chemins réactionnels et les barrières énergétiques approximatives à franchir pour passer au produit final. Ces informations peuvent être déterminées par le suivi des conversions réversibles ou irréversibles de certaines espèces vers d'autres. Pour se faire, une étude de la cinétique a été mise en place. Un suivi de l'évolution des bandes d'absorptions est fait après des irradiations de très courtes durée (1, 10 ou 30 s) allant parfois jusqu'à une durée totale d'irradiation de 1h.

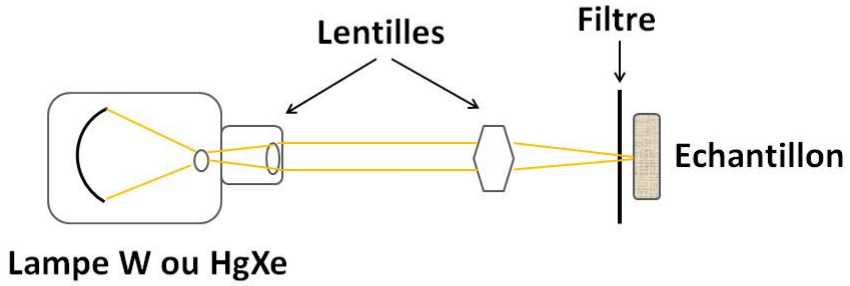


Figure I.5 – Schéma du système d'irradiation photochimique

Ce processus d'irradiation s'avère compliqué. Pour bien suivre les évolutions et faire l'attribution de bandes, l'énergie envoyée devrait être sélective et avoir un effet sur une seule espèce. Puisque nous ne connaissons pas avec précision les longueurs d'onde qui peuvent avoir un effet sélectif et permettent de franchir la barrière énergétique, nous essayons, dans une première étape, de nombreux filtres et sources qui couvrent un très large domaine spectral afin de déterminer les longueurs d'onde appropriées pour suivre une évolution précise de certaines espèces.

I.3.3 Effet de recuit

Le recuit consiste à chauffer le miroir et donc l'échantillon lorsque le dépôt est terminé, en allant, pour une matrice de néon jusqu'à un maximum de 12 K (au-delà de 12 K, nous avons le risque de sublimer la matrice et donc détruire notre échantillon). Ce chauffage permet la diffusion des espèces piégées. En effet, plusieurs phénomènes peuvent être observés :

– Un réarrangement des sites d'occupation, et donc un changement probable du profil et des maxima des bandes d'absorption.

– La disparition des sites instables.
– La formation d'espèces de stœchiométrie élevée.

Le recuit présente également un autre avantage. Sous l'effet de température, les bandes caractéristiques d'une espèces se comportent de la même façon, ce qui permet de les corréler entre elles et faciliter l'identification des bandes inconnues.

I.3.4 Effet de substitution isotopique

Dans certains cas, il n'est pas possible d'associer une bande d'absorption à une espèce en utilisant les trois méthodes précédemment décrites, par exemple, lorsqu'il y a un recouvrement d'une bande par une autre. Pour résoudre ce problème, nous utilisons les précurseurs isotopiques qui entraînent un décalage en fréquence par rapport aux isotopes naturels. En remplaçant dans le mélange gazeux, le ligand ($^{14}N_2O$) par un de ses isotopes ($^{15}N_2O$ ou $^{14}N^{15}NO$), cela provoque un déplacement des bandes d'absorption correspondant à des vibrations impliquant l'azote, vers les basses fréquences à cause de l'augmentation de la masse du vibrateur. Le décalage isotopique renseigne sur la nature des modes de vibration. Il peut nous aider à déterminer la présence ou non de l'azote dans les structures des espèces formées. L'expérience des substitutions isotopiques se fait avec quatre mélanges avec le gaz matriciel :

– Un mélange de $^{14}N_2O$ et d'un excès de néon
– Un mélange de $^{15}N_2O$ et d'un excès de néon
– Un mélange constitué de 50% $^{14}N_2O$+ 50% $^{15}N_2O$ et d'un excès de néon. L'intensité se répartit sur les bandes du multiplet isotopique et elle est donc plus faible.
– Un mélange de $^{14}N^{15}NO$ et d'un excès de néon. L'utilisation de cette molécule isotopique contribue essentiellement à la détermination du caractère équivalent ou non des atomes d'azote.

Pour les composées métalliques, un autre effet isotopique peut apporter des renseignements sur les espèces formées. En effet, les isotopes de Ti, naturellement présents, $^{46}Ti/^{47}Ti/^{48}Ti/^{49}Ti/^{50}Ti$ produisent une structure d'intensités relatives de $0,112/0,101/1/0,073/0,070$. Une bande de vibration, incluant le Ti, se présente ainsi comme un quintuplet, correspondants aux cinq isotopes. Le rapport d'intensité des bandes correspondant à chaque isotope, par rapport à l'intensité de la bande de ^{48}Ti, nous renseigne sur le nombre d'atome de titane dans l'espèce.

Également, le décalage entre ces bandes est de 2,76/2,65/2,55/2,45 cm^{-1} entre ^{46}Ti $-^{47}$ Ti , ^{47}Ti $-^{48}$ Ti, ^{48}Ti $-^{49}$ Ti et ^{49}Ti $-^{50}$ Ti, respectivement.

Chapitre II

Approches Théoriques

Sommaire

II.1 L'équation de Schrödinger 24

II.2 Modèle Hartree-Fock : HF-SCF 27

II.2.1 Les orbitales moléculaires 27

II.2.2 Le Déterminant de Slater 27

II.2.3 L'approximation LCAO (Linear Combinaison of Atomic Orbitals) 29

II.2.4 L'approche du champ auto-cohérant (SCF : Self-Consistent-Field) 30

II.2.5 Les Limites de la méthode HF-SCF 32

II.3 Méthodes corrélées 33

II.3.1 Les méthodes Post-Hartree Fock - Post-HF-SCF . . . 34

II.3.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité - DFT . . 37

II.4 Cas du dimère Cr_2 : DFT et ab-initio 50

II.5 Étude de la nature de la liaison chimique 52

II.5.1 L'analyse topologique QTAIM 53

II.5.2 L'analyse tolopogique ELF 56

II.5.3 L'analyse Orbitalaire NBO 58

II.6 Logiciels utilisés dans cette thèse 59

La chimie théorique et la modélisation sont indispensables dans l'étude de la matière à l'état moléculaire ou solide. L'étude théorique contribue à la dé-

termination structurale des systèmes chimiques et permet de mieux comprendre les propriétés électroniques qui déterminent les propriétés physiques et chimiques mesurées expérimentalement.

En matrice de gaz rare, les molécules sont piégées et les spectres de rotation sont absents. La spectroscopie Infrarouge permet d'identifier les fonctions chimiques présentes (par exemple, groupement oxyde ou nitride Ti-O, Ti-N, etc..). Nous pouvons en déduire des indications sur la stœchiométrie (par exemple, s'il s'agit d'un seul ou de deux titane) , ou sur la géométrie du composé chimique à l'étude. Cependant la connaissance des caractéristiques structurales des molécules à partir des seules techniques expérimentales reste limitée et nécessite souvent une interprétation à l'aide de modèles afin d'extraire les informations complémentaires telles que les propriétés à la géométrie d'équilibre, la stabilité énergétique, l'état de spin, le mécanisme réactionnel et la nature de liaison établie entre le métal et le ligand.

II.1 L'équation de Schrödinger

Le traitement quantique des systèmes moléculaires se base essentiellement sur l'équation relativiste de Schrödinger généralisée par Dirac qui décrit l'évolution dans le temps de la fonction d'onde d'un système quantique quelconque.

Pour des systèmes à l'*état stationnaire* avec un *effet relativiste négligeable*, l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{II.1}$$

La solution repose sur la minimisation de l'énergie telle que :

$$\delta\bar{E}(\Psi) = 0 \qquad \bar{E}(\Psi) = E \qquad \delta\langle\Psi|\Psi\rangle = 0 \tag{II.2}$$

Pour un système moléculaire, la fonction d'onde Ψ est une fonction de la position des électrons et des noyaux constituants de la molécule respectivement désignées par $\mathbf{r}$ et $\mathbf{R}$. La fonction d'onde est un intermédiaire de calcul, dont le carré représente, Ψ^2, la densité volumique de probabilité de présence de l'électron. L'Hamiltonien $\hat{H}$ est un opérateur formé de deux opérateurs de l'énergie cinétique

et l'énergie potentielle :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \tag{II.3}$$

L'énergie cinétique est composée de deux termes :

$$\hat{T} = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) \tag{II.4}$$

où le premier terme représente l'opérateur de l'énergie cinétique nucléaire et le second l'opérateur de l'énergie cinétique électronique.

Quant à l'énergie potentielle, elle est composée de trois termes coulombiens :

$$\hat{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(-\sum_i\sum_I\left(\frac{Z_I e^2}{r_{iI}}\right) + \sum_i\sum_{j<i}\left(\frac{e^2}{r_{ij}}\right) + \sum_I\sum_{J<I}\left(\frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}}\right)\right) \tag{II.5}$$

Les indices I et J sont associés aux noyaux et les indices i et j sont associés aux électrons. Le premier terme correspond à l'attraction électron-noyau, le second à la répulsion électron-électron, et le troisième à la répulsion noyau-noyau.

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{Ne}(\mathbf{R};\mathbf{r}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \tag{II.6}$$

L'*approximation de Born-Oppenheimer* simplifie l'équation de Schrödinger. Elle consiste à découpler les fonctions d'onde électronique et nucléaire. On considère les noyaux comme : $\hat{T}_N(\mathbf{R}) = 0$. On traite alors les distances internucléaires comme des paramètres : $\Psi(\mathbf{r};\mathbf{R})$ au lieu de $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$. Dans le système d'**unités atomiques**, l'Hamiltonien électronique du système moléculaire peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\hat{H}^{elec} = & -\frac{1}{2}\sum_i\left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_k^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_k^2}\right)\\ & -\sum_i\sum_I\left(\frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I-\mathbf{r}_i|}\right)+\sum_i\sum_{j<i}\left(\frac{1}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}\right)\\ & +\sum_I\sum_{J<I}\left(\frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I-\mathbf{R}_J|}\right)\end{aligned} \tag{II.7}$$

Il vient alors :

$$\hat{H}^{elec}\Psi^{elec}(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E^{eff}(\mathbf{R})\Psi^{elec}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \tag{II.8}$$

La résolution de cette équation de la fonction d'onde électronique produit la fonction effective du potentiel nucléaire $E^{eff}(\mathbf{R})$. Elle dépend des coordonnées nucléaires et décrit la surface de l'énergie potentielle nucléaire du système. $E^{eff}(\mathbf{R})$ est le potentiel effectif pour l'Hamiltonien nucléaire :

$$\hat{H}^{nucl} = \hat{T}^{nucl}(\mathbf{R}) + E^{eff}(\mathbf{R}) \tag{II.9}$$

Cet Hamiltonien est utilisé dans l'équation de Schrödinger pour le mouvement des noyaux. La résolution de cette dernière est nécessaire pour la prédiction des spectres vibrationnels des molécules.
Outre l'approximation de Born-Oppenheimer, d'autres restrictions sur la fonction d'onde sont nécessaires afin de faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger. La fonction d'onde, Ψ doit satisfaire deux critères importants :

- **Condition de Normalisation** : Etant donné que le carré de la fonction d'onde représente la densité de probabilité des électrons, la fonction d'onde, Ψ, doit par conséquent satisfaire la condition suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c\Psi|^2 \, dv = n \tag{II.10}$$

  c est une constante et n est le nombre total d'électrons dans la molécule à décrire. Nous pouvons multiplier la fonction d'onde par une constante car l'équation de Schrödinger est une équation aux valeurs propres : $\hat{H}(c\Psi) = c\hat{H}(\Psi)$ et $E(c\Psi) = c(E\Psi)$.

- **Condition d'Antisymétrisation** : Selon le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde électronique doit être antisymétrique : elle change de signe lorsque deux particules identiques sont échangées.

$$\Psi^{el}(r_1, ..., r_i, ..., r_j, ...r_n) = -\Psi^{el}(r_1, ..., r_j, ..., r_i, ...r_n) \tag{II.11}$$

II.2 Modèle Hartree-Fock : HF-SCF

Une solution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour des systèmes à un électron. Cependant, un ensemble d'hypothèses et de procédures simplificatrices a été envisagé pour des systèmes moléculaires polyélectroniques.

II.2.1 Les orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires décompose la fonction d'onde Ψ en une combinaison d'orbitales moléculaires monoélectroniques : ϕ_1, ϕ_2, ... Étant donné que le carré de la fonction d'onde $|\Psi|^2$ donne la densité de probabilité de présence des électrons dans un système donné, les OM doivent former un *ensemble orthonormé* :

$$\int\int\int \phi_i{}^* \phi_j dxdydz = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \tag{II.12}$$

Cette approximation dans sa forme la plus simple consiste à exprimer la fonction d'onde électronique $\Psi_{el}(r; R)$ sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques ϕ_i : le produit de Hartree. Ces fonctions monoélectroniques dépendant chacune des coordonnées d'un seul électron sont appelées "spin-orbitale" :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)...\phi_n(\mathbf{r}_n) \tag{II.13}$$

Cependant, une telle relation ne peut pas satisfaire le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel la fonction d'onde fermionique est une fonction antisymétrique par permutation. Par conséquent, le produit de Hartree donne une fonction d'onde incorrecte.

II.2.2 Le Déterminant de Slater

La fonction la plus simple qui peut satisfaire à la fois le principe d'exclusion de Pauli et la combinaison des orbitales moléculaires est un *déterminant de Slater* :

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(r_n) \end{pmatrix} \tag{II.14}$$

où le facteur $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est un facteur de normalisation. Ce déterminant contient n électrons qui occupent n spin-orbitales $(\phi_1, \phi_2, ..., \phi_n)$ sans spécifier quel électron occupe quelle orbitale. Les lignes du déterminant de Slater à n-électrons correspondent aux n électrons et les colonnes correspondant aux n spin-orbitales. La permutation des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons correspond à la permutation des deux lignes du déterminant.

Les électrons peuvent avoir un spin haut (α) ou un spin bas (β). Nous considérons les spin-orbitales ϕ_i comme un produit d'une fonction d'espace (orbitale) et une fonction de spin.

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \varphi_1(r_1)\alpha \\ \phi_2 &= \varphi_1(r_1)\beta \end{aligned} \tag{II.15}$$

La plupart des calculs sont faits à couche fermée en utilisant des orbitales moléculaires doublement occupées par des électrons de spin opposés. Pour un système à n électrons avec n/2 orbitales moléculaires, une fonction d'onde à couche fermée est définie comme suit :

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(r_1)\alpha(1) & \varphi_1(r_1)\beta(1) & \varphi_2(r_1)\alpha(1) & \cdots & \varphi_{\frac{n}{2}}(r_1)\beta(1) \\ \varphi_1(r_2)\alpha(2) & \varphi_1(r_2)\beta(2) & \varphi_2(r_2)\alpha(2) & \cdots & \varphi_{\frac{n}{2}}(r_2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \\ \varphi_1(r_i)\alpha(i) & \varphi_1(r_i)\beta(i) & \varphi_2(r_i)\alpha(i) & \cdots & \varphi_{\frac{n}{2}}(r_i)\beta(i) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \\ \varphi_1(r_n)\alpha(n) & \varphi_1(r_n)\beta(n) & \varphi_2(r_n)\alpha(n) & \cdots & \varphi_{\frac{n}{2}}(r_n)\beta(n) \end{pmatrix} \tag{II.16}$$

II.2.3 L'approximation LCAO (Linear Combinaison of Atomic Orbitals)

Cette approximation consiste à décrire les orbitales moléculaires par une combinaison linaire d'orbitales atomiques :

$$\varphi_i = \sum_j^M c_{ij}\chi_j \tag{II.17}$$

Les coefficients c_{ij}, coefficients LCAO, sont des coefficents variationnels qui minimisent la valeur propre (énergie) du système. Les orbitales moléculaires doivent être orthonormées. De même, les orbitales atomiques $\chi_1, ..., \chi_M$ sont choisies pour être orthonormées. Elles sont exprimées en terme de base atomique.

Il existe deux familles de fonctions de base atomique :

- **Fonctions de Slater** (*Slater Type Orbitals* - STO)[13] :

$$\chi_{nlm}^{STO}(r;\zeta) = N_{nlm} r^{n-1} e^{(-\xi r)} Y_l^m(\theta,\phi) \tag{II.18}$$

  où N_{nlm} est une constante de normalisation. Ainsi une combinaison linéaire de plusieurs STO permet de reproduire correctement les vraies orbitales, mais cette combinaison est très difficile à résoudre analytiquement.

- **Fonctions Gaussiennes** (*Gaussian Type Orbitals* - GTO). C'est la fonction de base atomique la plus utilisée dans les programmes de Chimie Quantique. Elles s'écrivent sous la forme générale suivante :

$$g(r;\alpha) = cx^n y^m z^l e^{(-\alpha r^2)} \tag{II.19}$$

  dont α est une constante qui détermine la taille de la fonction. Comme pour les orbitales moléculaires et atomiques, la base gaussienne devrait aussi être orthonormée :

$$\int_{tout\ \ l'espace} g^2 = 1 \tag{II.20}$$

  Les orbitales atomiques sont en effet des combinaisons linéaires des fonctions gaussiennes primitives.

  Pour atteindre une qualité semblable à celle d'un calcul avec une base de Slater, il faut étendre la base atomique : plus de gaussiennes primitives

(gaussiennes contractées) et plus de fonctions de base. En effet, la précision des résultats dépend du nombre de gaussiennes utilisées pour développer chaque orbitale.[14] Des combinaisons de fonctions gaussiennes sont établies pour approximer les fonctions STO, c'est ce qu'on appelle une fonction de base contractée.

$$\chi_{\mu abc} = \sum_{p} d_{\mu p} g_p(\alpha, r) \tag{II.21}$$

où $d_{\mu p}$ est une constante fixe en fonction de la base.

Toutes ces formules finissent par donner l'expression suivante pour des orbitales moléculaires :

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_\mu = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_{p} d_{\mu p} g_p(\alpha, r) \right) \tag{II.22}$$

Le problème maintenant est comment déterminer les coefficients c_{ij}. La théorie Hartree-Fock propose une résolution variationnelle indirecte de l'équation de Schrödinger suivant l'algorithme itératif de champs auto-Cohérent (Self Consistent field - SCF).[15–17]

II.2.4 L'approche du champ auto-cohérant (SCF : Self-Consistent-Field)

Le principe variationnel consiste à faire un calcul itératif dans le but d'obtenir les coefficients $c_{\nu i}$ qui minimisent l'énergie. En effet, selon Roothann et Hall, ces coefficients sont décrits comme suit :

$$\sum_{\nu=1}^{N} \left(F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu} \right) c_{\nu i} = 0; \qquad \mu = 1, 2, ..., N \tag{II.23}$$

L'équation (II.23) peut être écrite sous forme matricielle :

$$\boldsymbol{F.C} = \boldsymbol{S.C}\epsilon \tag{II.24}$$

Chaque élément de cette équation est une matrice. ϵ est la matrice diagonale des d'énergies orbitalaires : chacun de ses éléments ϵ_i est l'énergie d'une orbitale moléculaire χ_i pour un seul électron.

$\boldsymbol{F}$ et $\boldsymbol{S}$ représentent respectivement les matrices de Fock et de recouvrement.

Pour un système à couche fermée, les élements de la matrice de Fock sont :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^{N}\sum_{\sigma=1}^{N} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)\right) \tag{II.25}$$

où $H_{\mu\nu}^{core}$ est une autre matrice représentant l'énergie d'un seul électron dans le champs du noyau, et P est la matrice densité de Fock, définie par :

$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{i=1}^{occ} c_{\lambda i}^{*} c_{\sigma i} \tag{II.26}$$

Comme le montre l'équation (II.26), la somme est effectuée uniquement sur les orbitales occupées, et le facteur 2 est lié au fait que chaque orbitale contient deux électrons. Le système d'équations (II.24) n'étant pas un système linéaire (la matrice de Fock et la matrice densité ainsi que les orbitales moléculaires dépendent des coefficients c_{ij}), il ne peut être résolu que de façon itérative. C'est ce qu'on a défini comme la méthode SCF. A la convergence, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champs cohérent qui produit les même orbitales expliquant le nom de la méthode "champs auto-cohérent". La solution produit un ensemble d'orbitales occupées ($\varphi_{i,j,..}$) et virtuelles (non occupées, nommées $\varphi_{a,b,..}$). Le nombre total des orbitales est égal au nombre des fonctions de base utilisées.

Dans toute la partie précédente de la théorie Hartree-Fock, seuls les systèmes à couche fermée ont été traités. Les systèmes "*à couche fermée*" sont les systèmes pour lesquels tous les électrons sont appariés. Ils sont décrits avec des orbitales moléculaires doublement occupées. Dans le déterminant de Slater, les deux spin-orbitales correspondant aux électrons appariés ne diffèrent que par la fonction de spin (comme indiqué dans l'équation (II.15)). Durant le calcul SCF, pour N électrons, on optimise $N/2$ orbitales. On parle alors de calcul '*Restricted Hartree-Fock -* ***RHF***'[16,18].

Pour les systèmes à couche ouverte, nous distinguons deux variantes de la méthode HF-SCF : le formalisme '*Restricted open shell -* ***ROHF***'[19] et '*Unrestricted Hartree-Fock -* ***UHF***'[20].

Dans le formalisme ROHF, tous les électrons, exceptés ceux qui sont explicitement nécessaires pour occuper les orbitales à couche ouverte, occupent des orbitales à couche fermée. L'avantage de cette procédure est que la fonction d'onde obtenue est également fonction propre de l'opérateur de spin ($\hat{S}^2$). Cela permet

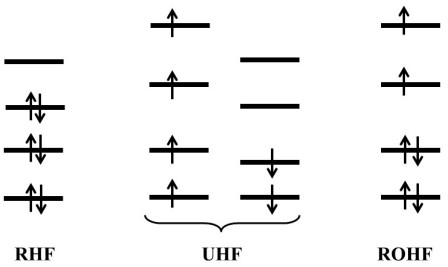


Figure II.1 – Configurations dans les méthodes RHF, UHF et ROHF

d'obtenir un état de spin pur. Cependant, ce formalisme n'inclut pas les interactions d'échange entre les électrons.

Dans le formalisme UHF, qualifiée aussi de *DODS* (different orbitals for different spins - orbitales différentes pour spins différents), on obtient un jeu d'orbitales moléculaires et d'énergies orbitalaires pour les électrons de spin α et un autre pour les électrons de spin β. Ainsi nous abaissons l'énergie du niveau fondamental, mais au détriment du spin. En effet, un déterminant de Slater unique de différentes orbitales pour des spins différents n'est pas une fonction propre de l'opérateur de spin total $\hat{S}^2$. L'état fondamental est alors contaminé par les états excités de spin différent. Lorsque des calculs sont menés dans le cadre de la méthode Hartree-Fock non restreinte, il est nécessaire de vérifier la contamination de spin :

$$\delta = \left\langle \Psi^{UHF} | \hat{S}^2 | \Psi^{UHF} \right\rangle - S\,(S+1) \tag{II.27}$$

II.2.5 Les Limites de la méthode HF-SCF

La méthode HF permet d'obtenir une base monoélectronique orthonormée, supposée complète, pour atteindre la "*HF-SCF limit*", nécessaire à la description de la fonction d'onde électronique. Cependant l'approximation monodéterminantale a comme effet de restreindre la description des électrons uniquement par les orbitales occupées. Dans ce modèle, chaque électron se déplace dans le champ généré par les noyaux supposés fixes et dans le champ moyen créé par les $N-1$ autres électrons. Autrement dit, l'approche HF-SCF néglige la répulsion instantanée entre les électrons. L'énergie de corrélation, est définie selon Löwdin[21,22] comme suit :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \qquad\qquad E_{corr} < 0 \tag{II.28}$$

Comme dans la pratique nous utilisons une base atomique incomplète, cette relation nous donne l'*énergie de corrélation de la base atomique*.

En général, nous subdivisons l'énergie de corrélation en trois types,[23] :

Corrélation dynamique : C'est une corrélation locale définie comme l'interaction répulsive électron-électron à faible distance. Elle est liée directement au terme biélectronique r_{ij}^{-1}. Etant donné que l'opérateur Hamiltonien ne contient que des opérateurs mono- et diélectroniques, l'énergie de corrélation dynamique devrait être décrite d'une manière satisfaisante par la prise en compte de configurations à simple et double excitations.

Corrélation statique (ou non-dynamique ou corrélation gauche-droite) : C'est un terme qui distribue les électrons de spin opposé sur plusieurs centres. Elle consiste à décrire la fonction d'onde du système moléculaire sous forme d'une combinaison linéaire de plusieurs fonctions d'ondes quasi-dégénérées avec la configuration de référence (Dét. de Slater). Cette corrélation est exactement due aux artefacts de l'approximation orbitalaire. Il suffit de prendre en compte quelques configurations en plus de celle de HF-SCF afin de calculer la presque totalité de cette énergie de corrélation. Les systèmes présentant une corrélation statique importante sont souvent nommés des "systèmes à caractère multiréférence". La présence de cette corrélation est donc dépendante de la nature du système chimique et ne peut exister qu'à longues ou moyennes distances.

Corrélation de dispersion : Cette corrélation est le résultat d'interactions multipôle-multipôle instantanés entre des électrons liés aux différents centres. Étant d'origine électrostatique, les effets de dispersion sont significatifs à très longue distance.

II.3 Méthodes corrélées

Pour aller au delà de l'approximation de Hartree-Fock et inclure l'énergie de corrélation, plusieurs méthodes sont utilisées. Nous classons les méthodes ab initio corrélées en deux grandes catégories : les méthodes post-Hartree Fock et les méthodes appartenant à "*la théorie de la fonctionnelle de densité*" (**DFT**). La Figure II.2 résume les méthodes les plus utilisées de chacune des deux familles que nous allons développer brièvement.

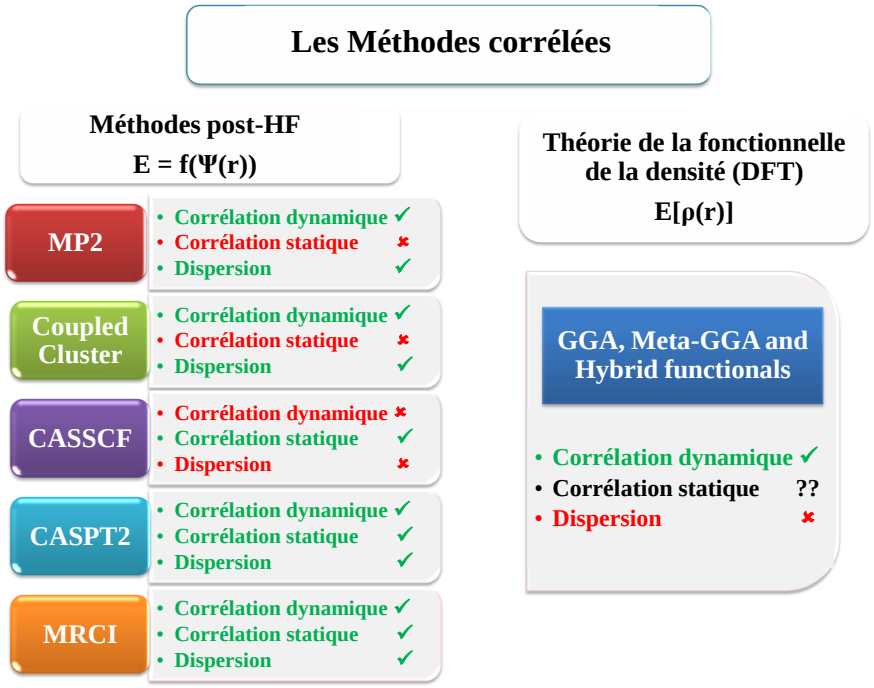


Figure II.2 – Les corrélation traitées par chaque méthode corrélée

II.3.1 Les méthodes Post-Hartree Fock - Post-HF-SCF

II.3.1.1 Les Méthodes Perturbatives : MP_n

On s'intéresse principalement à la méthode de Møller Plesset[24]. Elle est généralement notée MP_n, $n \geq 2$ étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré. Le principe est de considérer l'hamiltonien d'un système moléculaire $\widehat{H}$ comme la somme d'un hamiltonien initial non perturbé (l'hamiltonien de Hartree $\widehat{H_0}$) auquel on applique une perturbation $\widehat{V}$ tel que :

$$\widehat{V} = \widehat{H} - \widehat{H_0} \tag{II.29}$$

La théorie des perturbations conduit à une correction de l'énergie des fonctions d'ondes HF. L'avantage principal des méthodes MP_n est la cohérence en taille (*"size-consistency"*) : $E_{AB} = E_A + E_B$ pour un système AB. La méthode MP_n n'est pas une méthode variationnelle et peut par conséquent diverger en fonction de n.

II.3.1.2 La Méthode *Coupled-Cluster* : *CC*

La théorie *Coupled Cluster*, introduite en 1960 par Coester et Kümmel[25,26] considère la fonction d'onde comme résultat d'un opérateur exponentiel appliqué à la fonction d'onde HF :

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{T} |\Psi_0\rangle \tag{II.30}$$

L'opérateur T est défini comme la somme d'opérateurs d'excitation :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + ... + T_N \tag{II.31}$$

$T_1, T_2, T_3, ..., T_N$ génèrent respectivement des déterminants mono-, bi-, tri- et N-excités, à partir du déterminant de Slater HF-SCF.

L'exponentielle e^T peut être développée comme :

$$e^{T} = 1 + T + \frac{T^2}{2!} + \frac{T^3}{3!} + ... \tag{II.32}$$

La méthode CCSD (*Coupled Cluster Single Double excitation*), avec $T = T_1 + T_2$, et CCSD(T), avec la prise en compte des triples-excitations d'une manière perturbative, sont les variantes les plus utilisées de cette approche.

Nous soulignons que la méthode CC est l'approche la plus appropriée pour traiter la corrélation dynamique. Cependant, vu son développement mono-référentiel de la fonction d'onde, elle ne convient pas aux systèmes ayant une corrélation statique importante.

II.3.1.3 La Méthode d'Interaction de Configurations : *CI*

Elle consiste à décrire la fonction d'onde à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental (fonction de référence) et les différents états excités sur une base infinie d'orbitales afin de s'approcher de la fonction d'onde exacte :

$$\Psi_{CI} = C_0\Psi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{i,j>i} \sum_{a,b>a} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + ... \tag{II.33}$$

où Φ_0 est la fonction de référence de Hartree-Fock, $(i, j, k...)$ correspondent aux orbitales occupées et $(a, b, c, ...)$ aux orbitales virtuelles. Pour trouver l'énergie électronique la plus basse, on optimise par la méthode variationnelle les coeffi-

cients $C_i^a, C_{ij}^{ab}, ...$, qui correspondent aux poids des configurations excitées dans le développement de la fonction d'onde Ψ_{CI}. Si nous traitons tous les termes de l'équation II.33 avec une base infinie, on parle alors de l'énergie d'interaction de configuration complète (Full CI). En pratique, nous nous limitons souvent aux simples et double excitations ($CISD$) et éventuellement aux triples excitations considérées perturbativement ($CISD(T)$). Au contraire de $CCSD(T)$, l'approche $CISD(T)$ n'est pas cohérente en taille (*size consistency*). L'approche $QCISD$ est en revanche cohérent en taille grâce au traitement supplémentaire "*quadratic configuration interaction*" (QCI).

II.3.1.4 Les méthodes multiConfigurationnel auto-cohérente : $MC-SCF$

La méthode MCSCF utilise une combinaison linéaire de fonctions d'état de configuration (*Configuration State Function CSF*). Dans ce calcul l'ensemble des coefficients des CSF et les fonctions de base (les orbitales moléculaires) sont utilisés pour minimiser la fonction d'onde électronique totale. Cette méthode est considérée comme intermédiaire entre les méthodes d'interaction de configuration (où la fonction d'onde est étendue mais les orbitales moléculaires sont invariantes) et Hartree-Fock (où il n'y a qu'un seul déterminant mais les orbitales varient).

II.3.1.5 Les Méthodes $CASSCF$ et $CASPT2$

La méthode CASSCF, proposée par Roos[27], pour laquelle on réalise une interaction de configuration sur un espace restreint, appelé l'espace actif (CAS - Complete Actif Space), où on précise le nombre d'électrons qu'on souhaite rendre mobiles et le nombre d'orbitales pour ce faire. Pendant ce calcul, on classe les orbitales moléculaires en trois familles :

- Les orbitales inactives composées uniquement d'orbitales occupées
- Les orbitales actives composées d'un certain nombre d'orbitales occupées et aussi virtuelles
- Les orbitales virtuelles qui restent inoccupées

Ce découpage d'espace orbital permet de construire une fonction d'onde multidéterminantale ce qui permet de représenter toutes les configurations répondant aux deux critères : symétrie du spin et symétrie multiélectronique. Il est à noter que plus la taille du CAS est importante, plus le calcul est précis.

Bien que la méthode CASSCF soit très utilisée, d'une manière satisfaisante, pour des petits et moyens systèmes[28], elle ne prend en compte que la corrélation statique. Un calcul de perturbation, au second ordre MP_2, avec comme référence un calcul MCSCF[29] préalable permet souvent d'introduire la corrélation dynamique d'une manière satisfaisante : on parle alors de la méthode "CASPT2".

Les méthodes Ab-initio sont des méthodes théoriques ultimes pour les calculs des propriétés électroniques, utilisables pour n'importe quels atomes et molécules en état fondamental ou excité. En utilisant les bonnes fonctions de bases, les résultats peuvent être précis avec une marge d'erreur de $\pm$ 2 kcal/mol.[30] Néanmoins, le principal inconvénient des méthodes ab initio est le coût de calcul surtout pour les systèmes de très grande taille.

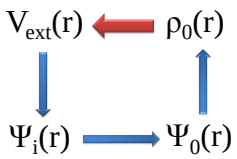
II.3.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité - DFT

En 1964, Hohenberg et Kohn ont démontré que l'énergie d'un système, dans son état fondamental, est complètement déterminée par sa densité électronique $\rho(r)$. Cela ramène le problème à n électrons dans l'espace de dimension 3, au lieu de l'espace de dimension 3n de la fonction d'onde.[31] Ceci réduit énormément le temps de calcul et représente un avantage majeur.
La densité d'un système à n électrons associée à une fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, ..., r_n)$ s'écrit :

$$\rho(r) = \int |\Psi(r_1, r_2, ..., r_n)|^2 \, dr_1, r_2, ..., r_n \tag{II.34}$$

Le formalisme de Hohenberg-Kohn se base sur deux théorèmes[32] :

Premier Théorème : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V(r)$, le potentiel $V(r)$ est univoquement déterminé, à une constante additive près, par la densité ρ_0 électronique dans son état fondamental.



Second Théorème : Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valable pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte ρ_0 de l'état fondamental.

Ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental non dégénéré. Sans tenir compte de spin, la fonctionnelle d'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)V(r)dr \tag{II.35}$$

où le potentiel externe $V(r)$ est le potentiel créé par les noyaux, $T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique et $V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn démontrent l'existence de la fonctionnelle $E[\rho]$ mais n'en donnent pas une forme analytique. À partir de ces constats, Kohn et Sham ont introduit la notion d'orbitales. L'idée était de séparer l'énergie cinétique en deux parties, l'une pouvant être calculée exactement, énergie cinétique pour les particules sans interaction T_S, et l'autre apparaissant comme une petite correction à apporter à l'énergie. Le deuxième terme correspond en fait à la corrélation électronique. L'énergie totale de la DFT s'écrit alors :

$$E_{DFT}(\rho) = T_S(\rho) + E_{Ne}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \tag{II.36}$$

L'énergie DFT (E_{DFT}) pourrait atteindre l'énergie exacte si et seulement si le terme E_{xc} (énergie d'échange-corrélation) était calculée exactement. Pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte ρ_0 de l'état fondamental.

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)V(r)dr \tag{II.37}$$

$$E = \min_{\rho(r)} E[\rho(r)] \tag{II.38}$$

En effet, tout l'enjeu des développements récents dans le cadre des méthodes DFT

est de calculer au mieux cette partie d'échange-corrélation. Dans la pratique, E_{xc} est séparée en deux parties, échange et corrélation :

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \tag{II.39}$$

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

II.3.2.1 Différentes Familles de la DFT

1. L'approximation de la densité locale (**LDA** - Local Density Approximation) : Avec cette approximation, la densité locale peut être traitée comme un gaz uniforme d'électrons, où la densité varie très faiblement.[33] L'énergie d'échange-corrélation est exprimée comme l'intégrale d'une fonction de la densité électronique :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho)dr \tag{II.40}$$

   $\epsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule pour un gaz uniforme d'électron de densité ρ, dont $\epsilon_{xc} = \epsilon_c + \epsilon_x$.

   L'approximation LDA peut être formulée de manière générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle. D'une manière générale, lorsque les densités α et β ne sont pas égales, la LDA est remplacée par la LSDA (Local Spin Density Approximation).

2. L'Approximation des Gradients Généralisés (**GGA** - Generalized Gradient Approximation) : Cette approximation présente une amélioration par rapport à la LSDA (LDA), pour laquelle le gaz d'électron est considéré comme non-uniforme et l'énergie échange-corrélation E_{xc} est dépendante, non seulement de la densité, mais également du gradient de la densité. Les méthodes GGA sont parfois désignées comme des méthodes non-locales. La forme typique de l'énergie pour les fonctionnelles GGA est :

$$E_{xc} = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho)dr \tag{II.41}$$

   Une des premières fonctionnelles d'échange GGA, et sans doute très populaire, est proposée par Becke (B ou B88)[34] comme une correction de l'énergie

d'échange LSDA :

$$\epsilon_x^{B88} = \epsilon_x^{LDA} + \Delta\epsilon_x^{B88} \tag{II.42}$$

3. L'approximation **Meta-GGA** - (Meta Generalized Gradient Approximation) : en tant qu'une extension des méthodes GGA, les méthodes Meta-GGA considèrent que E_{xc} est dépendante de la dérivée seconde de la densité électronique, le Laplacien ($\nabla^2\rho$) ou de la densité de l'énergie cinétique orbitalaire (τ).

   La forme typique de l'énergie pour les fonctionnelles GGA est :

$$E_{xc} = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|, \tau)dr \tag{II.43}$$

   où la densité de l'énergie cinétique $\tau = \frac{1}{2}\sum_i |\nabla\psi_i(r)|^2$.

   La première introduction de l'énergie cinétique dans les fonctionnelles d'échange et de corrélation a été faite par Becke et Roussel (BR89)[35] pour l'échange et par Becke (B95) pour la corrélation[36]. Nous pouvons citer également les fonctionnelles suivantes pour $E_{xc}(meta - GGA)$: *TPSS*[37] et *M06L.*[38]

4. Les fonctionnelles hybrides **H-GGA** & **H-meta-GG** : Fonctionnelle d'échange contient un certain pourcentage d'échange Hartree-Fock, pour une meilleure précision, vu que cette dernière peut être calculée de façon exacte. L'énergie E_{xc} est donc définie comme :

$$E_{xc}^{DFT} = (1-a)E_x^{DFT} + aE_x^{HF} + E_C^{DFT} \tag{II.44}$$

   Les fonctionnelles *B3LYP*, *B1B95*, *PBE0* and *TPSSh* sont des exemples de fonctionnelles hybrides largement utilisées.

II.3.2.2 Les Performances de la Méthode DFT

Les méthodes DFT ont connu une progression et un succès durant ces dernières décennies suite aux différentes performances :

- En DFT, l'hamiltonien polyélectronique est simplifié pour être résolu plus facilement : la partie de l'énergie qui pourrait être calculée d'une façon exacte a été laissée telle qu'elle est, alors que toutes les autres énergies difficiles à déterminer sont regroupées dans la fonctionnelle échange-corrélation.

- La simplicité de la DFT facilite son développement pour répondre aux différents besoins de la chimie théorique.
- Depuis que la fonctionnelle XC ne dépend plus du nombre N d'électrons pour un système électronique donné, la méthode DFT est "*size-extensive*".[39,40] En plus, elle permet d'avoir une description géométrique et énergétique semblable à la méthode MP2, voire mieux, en un temps de calcul réduit.
- Ayant recours à la densité électronique, on peut déterminer la nature des liaisons chimiques par des outils topologiques.
- Bien qu'un calcul précis des intensités IR soit difficile à cause de leur dépendance des moments dipolaires et de la polarisabilité et nécessite une large base diffuse[41], la DFT s'avère capable de reproduire quantitativement les intensités déterminées en phase gaz, en utilisant la base aug-cc-pVTZ.[42–44].

II.3.2.3 Les défauts de la Méthode DFT

Malgré son succès phénoménal, comparé aux méthodes post-HF la méthode DFT souffre de quatre défauts principaux : pas de tendance systématique, présence de self-interaction, manque de corrélation dispersive, et difficulté de traitement des systèmes multiréférence.

– ***Manque de tendance systématique :*** A l'opposé des approches post-HF, on ne peut pas améliorer d'une manière *systématique* les résultats DFT. Ceci est essentiellement lié au développement des fonctionnelles échange-corrélation. Dans l'approche CCSD, nous pouvons anticiper l'amélioration de nos résultats si on ajoutait le traitement perturbatif des triples excitations. Alors que les fonctionnelles XC sont toutes différentes. La fonctionnelle B3LYP (hybride GGA) donne encore dans beaucoup de cas des résultats bien meilleurs qu'un certain nombre d'autres fonctionnelles plus évoluées telle que B1B95 (hybride meta-GGA). La date de construction ou la génération de la fonctionnelle n'est pas toujours un indice fiable de l'augmentation de la précision de résultats.

– ***Erreur de Self-Interaction :*** Dans la théorie HF, l'interaction coulombienne d'un électron avec lui même, dans une orbitale donnée, est annulée par une interaction analogue dans la partie échange. À cause de la nature approximative de la fonctionnelle XC, la DFT souffre du problème dit de

"*Self-interaction error* (SIE)" des électrons.[45,46] La SIE qui représente l'interaction d'un électron avec lui même n'est pas totalement corrigée en DFT. Une correction pour cet erreur a été proposée par Perdew et Zunger[47] (*Self-interaction corrected -SIC*) qui a permis, certes, d'améliorer les résultats, mais pas forcément les énergies des états fondamentaux et les géométries des molécules. Elle peut même aboutir à une détérioration de certains résultats.[48]

- ***Manque de contribution de dispersion :*** Faibles interactions dues aux forces de dispersion (les interactions de type van der Waals) résultant de la présence de la corrélation électronique.[49,50] Aucune fonctionnelle ne présente une description correcte du comportement à longue distance,[51–53] bien que des développements récents semblent fournir des descriptions relativement acceptables avec seulement un seul paramètre[54] (par exemple la fonctionnelle *B97D*[55]).

- ***Corrélation statique (partielle et incontrôlée ?) :*** Les fonctionnelles d'échange-corrélation étant locales, elles ne peuvent pas rendre compte de la corrélation statique (liée aux électrons sur différents centres et donc non local). En réalité, toute fonctionnelle d'échange, grâce à son défaut SIE, peut décrire *en partie* la corrélation statique , mais la prise en compte de cette corrélation se fait d'une manière *incontrôlée* .[23]

II.3.2.4 Etat singulet à couche ouverte et la DFT : approche "Broken Symmetry" (BS-UDFT)

Comme pour la méthode HF-SCF, on distingue trois types de formalisme pour la DFT : deux formalismes restreints (RKS-DFT : Restricted Kohn-Sham DFT et ROKS-DFT : Restricted Open Kohn-Sham DFT), et un non restreint (UKS-DFT : Unrestricted Kohn-Sham DFT).[56,57] Lorsqu'on parle du formalisme UDFT pour un état électronique du type singulet à couche ouverte, on parle en fait de l'approche UDFT à symétrie brisée (*Broken symmetry - BS*). Il a été montré que cette approche, particulièrement avec les fonctionnelles hybrides, permet d'introduire considérablement les effets de la corrélation statique menant à une description raisonnable des systèmes ayant un faible caractère multiréférence.[58] L'approche *Broken symmetry*, développée par Noodleman *et al.*[59] est une méthode

qui utilise un formalisme monodéterminantal et se base sur le calcul d'un état fictif appelé état de symétrie brisée. La symétrie spatiale est brisée par la levée de la contrainte qui impose aux orbitales moléculaires d'être fonctions propres des représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule. La symétrie de spin est aussi brisée par l'utilisation du calcul non restreint ce qui va localiser les densités de spin α et β de manière différente dans l'espace.

Perdew *et al.* ont démontré que la solution BS-UDFT décrit la densité électronique avec une précision remarquable, en considérant la fonction d'onde Kohn-Sham comme étant la solution exacte de l'équation de KS.[60]

1. **Courbe de Potentiel de** H_2

   Pour bien illustrer l'approche BS, examinons le cas le plus traité dans la littérature, c'est à dire la dissociation de H_2.

   Ayant un état fondamental de symétrie $^1\sum_g^+$, la densité de spin de H_2 doit être nulle. Cette propriété est indépendante de la distance et doit être vérifiée même quand la distance inter-nucléaire $H-H$ augmente. Cependant, nous savons que l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est ^2S avec un électron non apparié et une densité de spin non nulle. Nous sommes ainsi confronté à une contradiction intimement liée à notre formalisme, c'est-à-dire à la représentation monodéterminantal (cas de RHF et RDFT). Aucune fonctionnelle n'est capable de trouver la courbe de l'énergie potentielle correctement pour la molécule H_2 dans le formalisme restreint. Seul le formalisme non restreint à symétrie brisée (BS-UDFT) produit la courbe de l'énergie potentiel qualitativement correcte au détriment de la symétrie.

   Comme le montre la Figure II.3, la méthode RHF est une bonne approximation pour la fonction d'onde autour de la distance d'équilibre. L'usage de la RDFT pallie naturellement le manque de la corrélation dynamique (défaut de RHF-SCF) quand on traite la molécule H_2 à l'équilbre. En revanche, le manque de corrélation statique persiste aussi bien avec RHF qu'avec RDFT, lorsqu'on tend vers la dissociation de H_2. Tel qu'il apparait sur la Figure II.3, on note que la corrélation statique (l'écart énergétique comparé à l'énergie exacte quand $R_{HH} \longrightarrow \infty$) est bien plus importante que la corrélation dynamique ($R_{HH} = R_e$). Ceci se vérifie encore mieux pour la DFT qu'avec le RHF à cause de la prise en compte de la corrélation dynamique dans toutes les fonctionnelles en particulier les fonctionnelles hybrides GGA

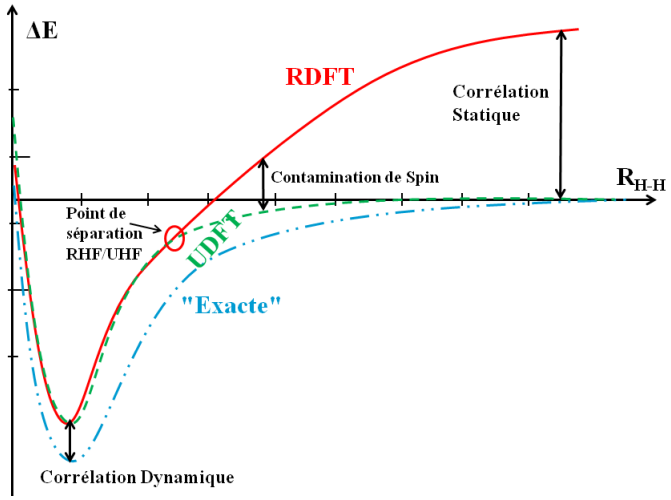


Figure II.3 – Courbe de potentiel de H_2

ou meta-GGA.

La méthode BS-UDFT brise la symétrie d'espace et la symétrie de spin conduisant ainsi à une polarisation de spin : la densité de spin α accumulée sur un noyau et la densité de spin β sur l'autre.[61,62]. Ainsi, la densité non-restreinte est à l'image de la densité atomique et la symétrie de la densité de charge dans ce cas est clairement plus basse que la symétrie de la molécule, ce qui est en effet non physique. Autrement dit, l'approche non-restreinte donne qualitativement des énergies correctes mais des densités erronées, mais avec les fonctionnelles actuelles, il est *commode* d'utiliser l'approche *Broken symmetry* pour avoir des résultats satisfaisants.[63–66] Il est à noter que malgré les inconvénients concernant le spin, le formalisme BS-UDFT reste plus fiable que la théorie HF.[67]

2. **Procédure pratique**

La méthodologie utilisée pour effectuer cette approche consiste à faire une optimisation classique avec le formalisme restreint RKS. Ensuite on mélange les orbitales HOMO et LUMO en utilisant la commande "Guess=mix". Si l'énergie obtenue après le "mixage" est différente de l'énergie obtenue initialement par RKS, une stabilisation de la fonction d'onde est alors effectuée avec la commande "stabe=opt" suivie par une optimisation de la géométrie. On répète ces étapes plusieurs fois jusqu'à ce que l'énergie ne change plus.

Il existe pléthore de fonctionnelles XC qui offrent un vaste choix pour trou-

ver la fonctionnelle la mieux adaptée à l'étude de chaque système à caractère multiréférence. Il est par conséquent très important d'avoir des données de référence, soit expérimentales soit obtenues avec une méthode post-HF de bonne qualité, pour calibrer la fonctionnelle à utiliser.

A ce stade nous procédons comme suit :

- Pour chaque fonctionnelle, nous devons re-optimiser tous les multiplets avec S $>$ 0 (triplet, quintet, ...).
- Nous optimisons la géométrie moléculaire dans le formalisme BS-UDFT en utilisant la fonction d'onde de chaque état de haut spin comme fonction d'onde d'essai.
- L'étape précédente pourrait aboutir à plusieurs singulets (à couche ouverte). En tous les cas, le singulet d'énergie la plus basse représentera l'état singulet à couche ouverte (multiréférence).
- Afin de distinguer ceci avec le singulet exact, on utilisera la notation : ${}^{(1)}\Gamma$, où Γ représente la symétrie géométrique de la molécule.
- Les propriétés spectroscopiques seront par la suite déterminées avec la « guess » de ${}^{(1)}\Gamma$.

3. **Contamination de Spin** Le principal inconvénient de tout formalisme "unrestricted" est la contamination de spin. Les états de haut spin sont pratiquement bien représentés par l'approche DFT. Autrement dit, les états de haut spin sont des états propres de l'opérateur $\widehat{S^2}$ dans le formalisme DFT. En revanche, la fonction d'onde approchée obtenue par la méthode BS-UDFT pour un état singulet multiréférence ne correspond pas à un singulet pur mais un singulet contaminé par des états triplet, quintet, etc. Nous pouvons alors écrire[68] :

$$\Psi^S_{BS} = a_S\Psi^S + a_T\Psi^T + a_Q\Psi^Q + \ldots \tag{II.45}$$

où les Ψ^S, Ψ^T, Ψ^Q ... sont des fonctions propres singulet, triplet, quintet, etc (sans contamination), avec leurs poids respectifs a_S, a_T, a_Q, etc. [1].

Pour illustrer notre propos, nous appliquons cette idée au cas simple de sys-

1. nous trouvons l'expression $\Psi^S_{BS} = a_S\Psi^S + a_T\Psi^T$ pour le cas de la fonction d'onde BS-UHF de H_2 à la dissociation dans la bible de la chimie quantique "Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory" par Szabo et Ostlund, dernière section du Chap. 3

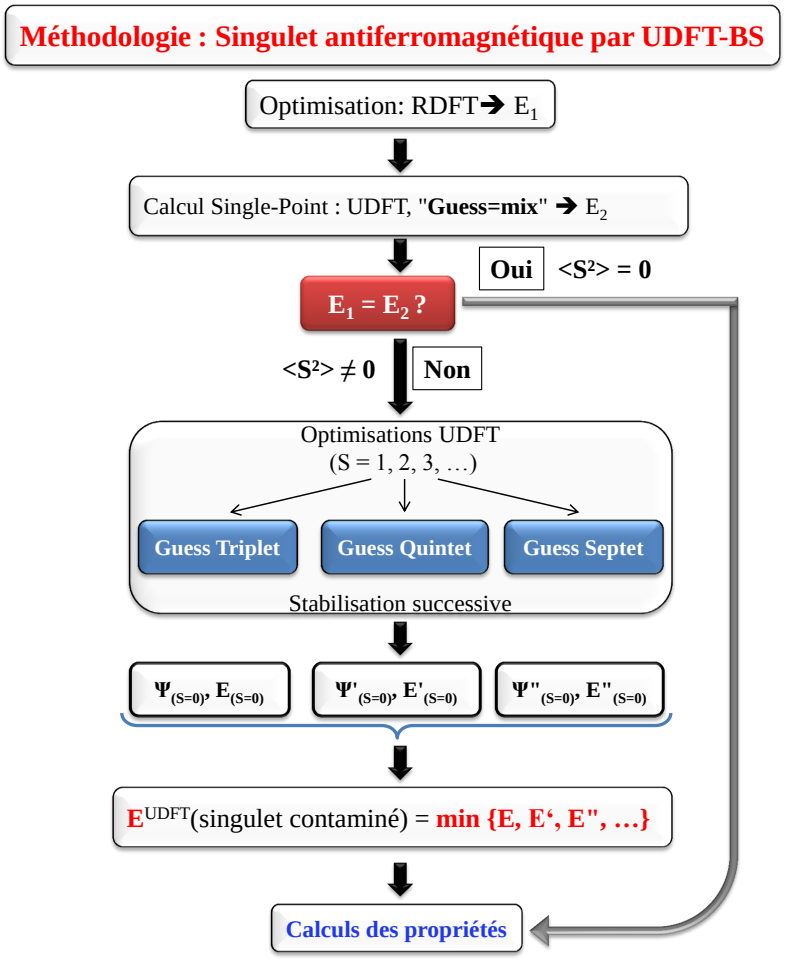


Figure II.4 – Procédure de Calcul BS – UDFT

tème à 2 électrons avec deux orbitales (HOMO et LUMO) dégénérées. Dans ce cas, nous pouvons sans difficulté envisager que le singulet est contaminé uniquement par le triplet.

$$\Psi^S_{BS}(m_S = 0) = a_S \Psi^S(S = 0) + a_T \Psi^T(S = 1) \tag{II.46}$$

où les $\Psi^S(S = 0)$ et $\Psi^T(S = 1)$ représentent les fonctions d'onde de singulet et triplet purs, et les coefficients a_S et a_T remplissent la condition de normalisation :

$$a_S^2 + a_T^2 = 1 \tag{II.47}$$

Nous pouvons alors calculer la valeur moyenne de S^2 :

$$\begin{aligned} \left\langle S^2 \right\rangle &= \left\langle \Psi^S_{BS} \left| S^2 \right| \Psi^S_{BS} \right\rangle \\ &= a_S^2 \left\langle \Psi^S \left| S^2 \right| \Psi^S \right\rangle + a_T^2 \left\langle \Psi^T \left| S^2 \right| \Psi^T \right\rangle \end{aligned} \tag{II.48}$$

$$\Rightarrow \qquad \boldsymbol{a_T^2 = \left\langle S^2 \right\rangle / 2} \qquad \text{et} \qquad \boldsymbol{a_S^2 = 1 - a_T^2} \tag{II.49}$$

Cette décomposition de la fonction d'onde permet de déterminer l'énergie du singulet pur.

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= E^S_{BS} \\ &= \left\langle \Psi^S_{BS} \left| H \right| \Psi^S_{BS} \right\rangle \\ &= a_S^2 \left\langle \Psi^S \left| H \right| \Psi^S \right\rangle + a_T^2 \left\langle \Psi^T \left| H \right| \Psi^T \right\rangle \\ &= a_S^2 \times E^S + a_T^2 \times E^T \end{aligned} \tag{II.50}$$

On obtient alors :

$$\boldsymbol{E^S} = \frac{\boldsymbol{E^S_{BS} - a_T^2 \times E^T}}{\boldsymbol{a_S^2}} \tag{II.51}$$

E^S_{BS} et E^T sont des énergies totales calculées pour les géométries optimisées avec multiplicité 1 et 3. Ces deux structures sont bien évidemment similaires.

La contamination de l'état singulet à couche ouverte, $\langle S^2 \rangle$, est calculée lors de l'optimisation de la géométrie dans le formalisme BS-UDFT.

4. **Deux critères pour déterminer** S_{max}

Comme nous l'avons déjà signalé, la fonction d'onde de l'état "singulet" obtenue par la méthode $\mathrm{BS-UDFT}$ peut s'écrire sous forme d'une combinaison linéaire d'états électroniques purs :

$$\Psi^S_{BS} = a_S \Psi^S + a_T \Psi^T + a_Q \Psi^Q + \ldots + a_{2S_{max}+1} \Psi^{2S_{max}+1}$$

La détermination de S_{max} peut se faire soit à partir de la contamination $\langle S^2 \rangle$

soit à partir de l'analyse de l'occupation partielle des orbitales naturelles (NOON : Natural Orbital Occupation Numbers).

(a) La contamination d'un état "singulet"
$\delta = \left\langle \Psi^{UDFT} | \hat{S^2} | \Psi^{UDFT} \right\rangle - S\,(S+1) = \left\langle \Psi^{UDFT} | \hat{S^2} | \Psi^{UDFT} \right\rangle$ peut être utilisée pour déterminer la valeur de S_{max}.

i. $S_{max} = 1$ si $0 < \langle S^2 \rangle \leq 1$: contamination avec le triplet

ii. $S_{max} = 2$ si $1 < \langle S^2 \rangle \leq 2$: contamination avec le triplet et le quintet

iii. $S_{max} = 3$ si $2 < \langle S^2 \rangle \leq 3$: contamination avec le triplet, le quintet et le septet

iv. etc.

(b) Un calcul de NOON nous permet en effet de déterminer d'une manière plus sûre la valeur de S_{max}. Pour ce faire, nous devons effectuer un calcul "Single Point" avec le "*check file*" de Ψ_{BS}^{S} en utilisant le mot clé "***Pop = NaturalOrbitals***" dans le code "Gaussian 09". L'introduction du concept d'orbitales naturelles dans la Chimie Quantique fait partie des contributions majeures de Löwdin[69]. Les "Natural Orbitals ϕ_i" sont des fonctions propres de la matrice densité de premier ordre ρ qui donnent une description unique de la fonction d'onde exacte. Les valeurs propres sont alors les nombres d'occupation des orbitales naturelles λ_i (NOON). Pour les systèmes à couche fermée (fonction d'onde monoconfigurationnelle), nous avons $\lambda_i = 2$ pour toutes les orbitales occupées et $\lambda_i = 0$ pour les orbitales virtuelles. En revanche, pour un système à caractère multiréférence, outre que les orbitales sont doublement occupées, nous avons des orbitales à occupation partielle ($0 < \lambda_i \leq 2$). Il est important de souligner le fait que la première moitié des orbitales à occupation partielle fait partie des orbitales "occupées" dans le cadre du formalisme monoconfigurationnel alors que la seconde moitié de ces orbitales partiellement occupées appartient aux orbitales "virtuelles". Ces considérations nous permettent de préciser que :

i. Le nombre total des orbitales NOON est en fait égale à $2 \times S_{max}$.

ii. Comme il a été suggéré dans la littérature[70,71], l'occupation d'une orbitale naturelle supposée "virtuelle" (dans le formalisme monoconfigurationnel) peut être considérée comme un diagnostic au caractère multiréférence du système à étudier.

iii. L'occupation d'une orbitale naturelle supposée "virtuelle" (dans le formalisme monoconfigurationnel) peut être aussi considérée comme un indice de liaison covalente entre deux centres sur lesquels les orbitales naturelles sont développées. Prenons une paire d'orbitales naturelles (ϕ_i, ϕ_j) avec (λ_i, λ_j) tel que $(\lambda_i + \lambda_j) = 2$. Nous définissons alors : *indice de liaison* $= \frac{(\lambda_i - \lambda_j)}{2}$. Il s'agirait bien évidemment d'un cas biradicalaire si *indice de liaison* $= 0$ et purement covalent si *indice de liaison*$= 1$.

Il est à à noter que le caractère multiréférence n'est pas limité au cas des singulets à couche ouverte. Comme nous le verrons au troisième chapitre de ce manuscrit, le complexe $(CoO_2)(O_2)_2$ est de caractère multiréférence dans son état fondamental, doublet à couche ouverte. Dans un formalisme de type *restricted open shell*, sa fonction d'onde à l'état fondamental serait composée de 37 OM doublement occupées et une simplement (SOMO : Single Occupied Molecualr Orbital). La fonction d'onde obtenue par le formalisme $BS-UDFT$, $^{(2)}A$, contient 34 orbitales doublement occupées et sept orbitales à occupation partielle dont une comme SOMO.

Tableau II.1 – Les OM du complexe $(CoO_2)(O_2)_2$ dans son état fondamental $^{(2)}A$

OM	Occupation	Type	Couple	Indice de liaison
1 - 34	2,00			
35	1,84	Nat. Orb.	35 - 41	0,84
41	0,16	"		
36	1,66	"	36 - 40	0,66
40	0,34	"		
37	1,19	"	37 - 39	0,19
39	0,81	"		
38	1,00	SOMO		0

La fonction d'onde contaminée est donc composée de quatre états élec-

troniques purs :

$$\begin{aligned}\Psi^S_{BS}(^{(2)}A, M_S = \frac{1}{2}) &= a_D\Psi^D(^2A, S = \frac{1}{2}) \\ &+ a_Q\Psi^Q(^4A, S = \frac{3}{2}) \\ &+ a_S\Psi^S(^6A, S = \frac{5}{2}) \\ &+ a_O\Psi^O(^8A, S = \frac{7}{2}) \qquad \text{(II.52)}\end{aligned}$$

Comme pour l'un des trois couples d'orbitales naturelles, (37 - 39) l'indice de liaison est petit, nous pouvons en déduire que la fonction d'onde doublet pure serait beaucoup plus contaminée par l'état quartet pur que par les deux autres états de hauts spin. La contamination de spin, $\langle S^2\rangle = 2,60$ est en accord avec cette analyse. En effet, la valeur attendue pour un état doublet pur est de $0,75$ et pour un état quartet pur de $3,75$.

II.4 Cas du dimère Cr_2 : DFT et ab-initio

Malgré sa petite taille, la molécule Cr_2 est considérée comme une des molécules les plus difficile à traiter à cause de son caractère multiréférence (1,3 milliard de configurations[72]). Elle a été l'objet de plusieurs publications depuis 1983. Son état $X^1\Sigma_g^+$ est caractérisé par des effets de corrélation très importants. Les effets de la corrélation dynamique sont aussi importants que les corrections relativistes scalaires. Expérimentalement étudiée[73,74], la surface d'énergie potentielle de Cr_2 en fonction de la distance d_{Cr-Cr} représente deux minima : un minimum global se situant à 1,68 Å avec une énergie de 35,3 kcal/mol et un minimum local à $\approx$ 3 Å avec une énergie de 21 kcal/mol . La description correcte de ce système et la détermination de ces deux minima semblent être une tâche très difficile. Ce cas ne peut guère être traité par des méthodes monoréférences. La méthode UCCSD(T) prédit une énergie de dissociation de 20,5 eV et une distance de 2,54 Å entre les deux atomes, très différentes des données expérimentales. Des travaux ultérieurs par CASPT2 (CAS(12,12)) ont abouti à une description satisfaisante montrant l'utilité des approches multi-configurationnelles (d_{Cr-Cr} = 1,72 Å, D_0 = 35,7 kcal/mol),[75] cependant le minimum local n'a pas pu être déterminé. Un

calcul plus poussé avec CIPT2[76] a réussi à déterminer les deux minima mais l'énergie de dissociation est loin d'être reproduite ($\approx$ 28 kcal/mol).

En parallèle, d'autres méthodes ont été utilisées tels que les méthodes DFT. Les résultats obtenus dans le formalisme BS-UDFT, en utilisant les fonctionnelles hybrides (B3LYP et B3P86) avec une très large base sont en accord avec les données expérimentales[77] : la présence de deux minima pour la distance d = 1,59 Å (le minimum global) et d = 2,4 Å (le minimum local). Les énergies de dissociation correspondantes sont 31,8 et 26,3 kcal/mol respectivement. Les résultats de l'analyse des orbitales naturelles du dimère Cr_2 obtenus au niveau $BS - UB3LY/6 - 311 + G(2d)$ sont regroupés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 – Les OM de Cr_2 dans l'état fondamental $X\ ^{(1)}\Sigma_g^+$

OM	Occupation	Type	Couple	Indice de liaison
1 - 18	2,00			
19	1,88	Nat. Orb.	19 - 30	0,88
30	0,12	"		
20	1,26	"	20 - 29	0,26
29	0,74	"		
21	1,26	"	21 - 28	0,26
28	0,74	"		
22	1,23	"	22 - 27	0,23
27	0,77	"		
23	1,08	"	23 - 26	0,08
26	0,92	"		
24	1,08	"	24 - 25	0,08
25	0,92	"		

- Le nombre des orbitales naturelles répertoriées, 12, nous permet de déterminer $S_{max}\frac{12}{2} = 6$ et décrire la fonction d'onde contaminée :

$$\begin{aligned} \Psi^S_{BS}(M_S = 0) &= a_1\Psi^1(S = 0) + a_3\Psi^3(S = 1) \\ &+ a_5\Psi^5(S = 2) + a_7\Psi^7(S = 3) \\ &+ a_9\Psi^9(S = 4) + a_{11}\Psi^{11}(S = 5) \\ &+ a_{13}\Psi^{13}(S = 6) \end{aligned} \tag{II.53}$$

- Sur les 6 couples d'orbitales naturelles (répertoriées dans le Tableau II.2, un seul a un indice de liaison proche de l'unité indiquant ainsi un poids faible

dans la décomposition de la fonction d'onde. Nous notons que les indices de liaison de deux couples sont particulièrement petits (0,08) par rapport aux quatre autres couples. Ceci nous laisse penser que le singulet à couche ouverte est beaucoup plus contaminé par les états triplet et quintet que par les quatre autres états de haut spin suivants.

- La valeur calculée de la contamination, $\langle S^2 \rangle = 5,03$, est en accord avec cette interprétation. Elle est proche de la valeur attendue de $\langle S^2 \rangle$ pour un état quintet ($\langle S^2 \rangle = 6$).
- Dix électrons sur douze, presque non-appariés (indice de liaison $< 0,3$), sont fortement corrélés formant cinq couple anti-ferromagnétiques.
- Comme l'a montré Noodleman dans son modèle simple et élégant pour décrire le couplage antiferromagnétique entre deux centres métalliques de haut spin,[78,79] l'énergie du singulet pur peut être estimée en utilisant l'expression suivante :

$$E(S_{max}) - E^S_{BS,MS=0} = -JS^2_{max} \tag{II.54}$$

$$E(S_{max}) - E^S_{S=0} = -JS_{max}\,(S_{max}+1) \tag{II.55}$$

$$\rightarrow \quad \boldsymbol{E^S_{S=0} = \frac{(S_{max}+1)\,E^S_{BS,MS=0} - E(S_{max})}{S_{max}}} \tag{II.56}$$

où :

- $\boldsymbol{E^S_{BS,MS=0}}$: l'énergie du "singulet antiferromagnétique" calculée par l'approche BS − UDFT ($\boldsymbol{E^S_{BS}}$)
- $\boldsymbol{E(S_{max}}$: l'énergie de l'état électronique du plus haut spin contaminant à déterminer avec l'analyse NOON
- $\boldsymbol{J}$: constante de couplage antiferromagnétique dans l'Hamiltonien phénoménologique de Heisenberg

II.5 Étude de la nature de la liaison chimique

L'interaction entre un métal de transition et un ligand reste encore mal connue car la connaissance de la liaison se heurte souvent à l'insuffisance des modèles théoriques de la liaison chimique. La difficulté de modéliser la liaison métal-ligand est intrinsèquement liée à la forte polarisabilité des métaux de transition qui pos-

sèdent une structure électronique à couche d ouverte. La détermination de la nature de cette dernière est nécessaire pour avoir une étude complète de système. Dans le cadre de ma thèse, nous avons utilisé trois principales techniques pour décrire et étudier la nature de la liaison chimique : topologie de la densité électronique (QTAIM : Quantum Theory of Atoms In Molecules), topologie de la fonction de localisation électronique (ELF : Electron Localisation Function) et l'analyse orbitalaire (NBO : Natural Bond Orbital).

II.5.1 L'analyse topologique QTAIM

L'approche QTAIM[80,81] considère la densité électronique $\rho(r)$ comme fonction locale du système moléculaire. L'analyse topologique de cette fonction locale permet de caractériser les attracteurs de $\nabla\rho(r)$ et les bassins qui leur sont associés. Le bassin d'un attracteur, centré sur la position du noyau, est appelé *bassin atomique*. Ces bassins sont des équivalents topologiques des atomes constituant une molécule. Les bassins atomiques sont séparés par des surfaces inter-atomiques, ou encore appelées *surfaces de flux nul*, qui satisfont l'équation :

$$\nabla\rho(\mathbf{r}).\mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \tag{II.57}$$

où $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ représente un vecteur normal à la surface. La connaissance des bassins atomiques nous permet de définir les propriétés atomiques. L'intégration de la densité électronique sur le bassin atomique Ω permet de calculer la *charge atomique* :

$$q(\Omega) = Z(\Omega) - \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \tag{II.58}$$

où $Z(\Omega)$ désigne la charge nucléaire de l'atome en question.

De la même manière, nous pouvons définir les autres propriétés en intégrant la densité correspondante sur le bassin Ω. A titre indicatif, nous donnons ici la relation concernant l'*énergie atomique* :

$$E(\Omega) = \int_{\Omega} E_e(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \tag{II.59}$$

où $E_e(\mathbf{r})$ est la densité d'énergie égale à la somme de l'énergie cinétique et du viriel : $E_e(\mathbf{r}) = T(\mathbf{r}) + \upsilon(\mathbf{r})$.

Quatre points critiques (CP : là où $\nabla\rho(r_c) = 0$) caractérisent la topologie de

ρ. Chaque point critique est défini par un jeux de deux nombres issus de la matrice hessienne $\nabla^2\rho(r_c)$: (r,s). Le rang (r) de la matrice hessienne est le nombre de valeurs propres non nulles, sa signature (s) est l'excès de valeurs propres positives par rapport aux valeurs propres négatives. Nous avons les points singuliers suivants :

Tableau II.3 – Points critiques de rang r = 3.

(r,s)	Caractéristiques du point critique		
(3,+3)	3 val. pro. >0	minimum local	3 courbures > 0 CCP (Cage Critical Point)
(3,+1)	2 val. pro. >0	point selle	2 courbures > 0 RCP (Ring Critical Point)
(3,-1)	1 val. pro. >0	point selle	1 courbures > 0 BCP (Bond Critical Point)
(3,-3)	3 val. pro. <0	maximum local	3 courbures < 0 : (N)NA ((Non) Nuclea Attractor)

Pour un système non-périodique avec des points critiques non dégénérés, les quatre types de CP vérifient la *relation de Poincaré-Hopf* :

$$n_{NNA} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 1 \tag{II.60}$$

Un "BCP" connecte deux points (3,-3). La densité électronique est minimale dans cette direction et maximale dans toutes les autres directions. Selon la théorie AIM, une telle connexion forme un "chemin de liaison" (ou "bond-path"). La présence d'un "bond path" (ou un BCP) entre deux atomes est la condition *nécessaire* et *suffisante* pour l'existence de **liaison chimique** entre deux atomes en question.[82]

Les liaisons chimiques sont classées en deux catégories :

- *Interaction à partage d'électrons* (*Shared Interaction*) : le Laplacien de la densité est négatif au point BCP : $\nabla^2\rho(r) < 0$. Ce type d'interaction se produit souvent entre les atomes liés par une "liaison covalente". Il est intéressant de souligner que nous observons une concentration locale de la densité électronique au point critique lorsque $\nabla^2\rho(r_c) < 0$.
- *Interaction à couche fermée* (*Closed Shell Interaction*) : si le Laplacien de la densité est positive au point BCP : $\nabla^2\rho(r) > 0$. Ce type d'interaction correspond aux interactions "ioniques" et "van der Waals". Nous observons une diminution locale de la densité électronique au point critique lorsque

$\nabla^2\rho(r_c) > 0$.

Le développement théorique dû aux nombreuses applications de la théorie AIM a complété cette classification en y ajoutant d'autres critères tels que "densité d'énergie" ($H(r_c)$) ou le rapport "énergie cinétique/énergie potentielle" (G/V).[83]

L'ellipticité de liaison, représentée par ϵ, est un autre paramètre intéressant : elle fournit une mesure quantitative de l'anisotropie de la densité électronique au BCP. Elle est généralement associée aux liaisons à caractères π et est donc utilisée comme un outil de mesure de la délocalisation.

La topologie du Laplacien de la densité électronique est capable de révéler les couches de valence atomique au sein des molécules. Ces régions caractérisées par la présence de points critiques du type (3,-3) sont appelées VSCC (Valence Shell Charge Concentration) et les points critiques correspondants sont des "*non-bonding maxima*". Il est courant que l'on identifie ces régions VSCC aux paires libres d'électrons du modèle de Lewis.[81] En parallèle, quand il existe des régions avec une diminution de charge (VSCD : Valence Shell Charge depletion) au sein d'une molécule, la topologie du Laplacien nous permet de les identifier autour de points critiques du type (3,+1).

Les régions VSCC et VSCD correspondent respectivement aux sites électrophiles et nucléophiles d'un composé chimique. A titre d'exemple, nous montrons

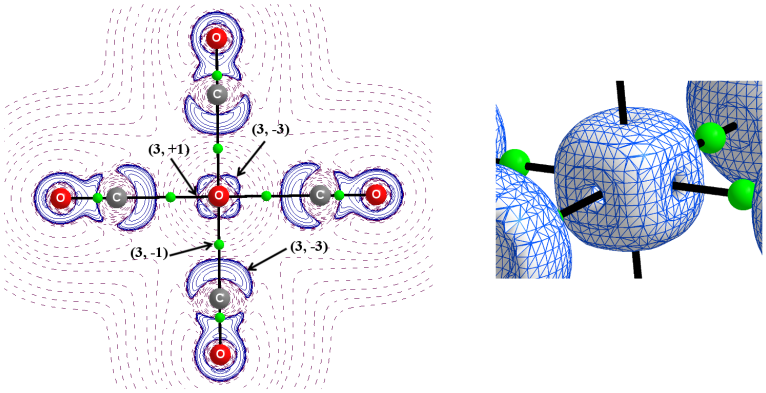


Figure II.5 – Topologie du Laplacien de $Cr(CO)_6$ (à gauche) et celle du centre métallique agrandi (à droite). Les traits pleins représentent $\nabla^2\rho < 0$ et les traits pointillés correspondent aux laplaciens positifs $\nabla^2\rho > 0$.

sur la Figure II.5 le laplacien de la densité électronique du hexa-carbonyle de cobalt (2D àgauche) et l'image agrandie du centre métallique (en 3D à droite) afin de visualiser clairement les régions VSCD (un point critique (3,+1) au centre

de chacune des six faces) du cœur métallique. Ces régions sont en effet les sites les plus favorables pour interagir avec les paires libres du carbone VSCC (CP (3, -3)). Ce mode d'interaction métal-ligand a été désigné par R. Bader comme *mécanisme "lock and key"*.[84].

II.5.2 L'analyse tolopogique ELF

La fonction de localisation électronique (ELF), introduite par Becke et Edgecombe[85], est une fonction locale qui décrit la possibilité de trouver un électron dans le voisinage d'un autre électron (considéré comme *électron de référence*) avec le même spin. Nous pouvons la considérer comme une mesure de la localisation spatiale de l'électron permettant de cartographier la probabilité de présence d'une paire électronique pour un système polyélectronique. La fonction ELF est définie à partir de la probabilité conditionnelle de trouver un électron de spin σ en $\mathbf{r_2}$ sachant qu'un électron de référence de même spin se trouve en $\mathbf{r_1}$: $P^{\sigma\sigma}_{cond}(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2})$. Conformément au principe de Pauli, cette probabilité est nulle quand $\mathbf{r_1} = \mathbf{r_2}$. Son laplacien, qui mesure la courbure de $P^{\sigma\sigma}_{cond}(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2})$, représente une estimation de la probabilité de trouver un électron de même spin quand $\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2} \to 0$. Pour une fonction d'onde exprimée par un déterminant de Slater (Hartree-Fock ou Kohn-Sham) décrit par un ensemble de spinorbitales ϕ_i, au voisinage de l'électron de référence, le laplacien peut s'écrire comme :

$$D_\sigma(\mathbf{r}) = T^\sigma_s(\mathbf{r}) - \frac{1}{4}\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})\sigma|^2}{\rho(\mathbf{r})^\sigma} \tag{II.61}$$

où $T^\sigma_s(\mathbf{r}) = \sum^\sigma_{i=1} |\nabla\phi(x_i)|^2$ est la densité d'énergie cinétique locale des électrons du système Kohn-Sham ou HF-SCF, c'est à dire pour un système fictif d'électrons indépendants. Les fortes valeurs de $D_\sigma(\mathbf{r})$ indiquent que les électrons (de même spin) sont proches spatialement, alors qu'ils restent éloignés lorsque $D_\sigma(\mathbf{r})$ est petit. A. Savin et *al.*[86] ont proposé de réinterpréter $D_\sigma(\mathbf{r})$ en terme d'excès d'énergie cinétique locale comme résultat de la "*répulsion de Pauli*".

$$D_\sigma(\mathbf{r}) = T^\sigma_s(\mathbf{r}) - T^\sigma_W(\rho) \tag{II.62}$$

où $T^\sigma_W(\rho$ est la fonctionnelle de von Weizsâcker[87] qui décrit un système de densité identique au Kohn-Sham mais sans "répulsion de Pauli". Le gaz homogène d'élec-

tron étant pris comme système modèle (proposé par Becke et Edgecombe[85]), son $D_\sigma(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$D_\sigma(\mathbf{r}) = T_s^\sigma(\mathbf{r}) = C_f.(2\rho^\sigma)^{5/3} = cte \quad \text{avec} \quad C_f = 2,871 \text{ u.a.} \tag{II.63}$$

Pour un système à couche fermée :

$$D_s = T_s - \frac{1}{4}\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \tag{II.64}$$

L'expression de la fonction ELF bornée dans l'intervalle [0 - 1] s'écrit :

$$\eta = \left[1 + \left(\frac{D_s(r)}{D_0(r)}\right)^2\right]^{-1} \tag{II.65}$$

On note que $\eta = \frac{1}{2}$ correspond au gaz homogène d'électrons. Une valeur proche de 1 (associée à une énergie cinétique faible) est caractéristique des régions de présence des paires ou des cœurs atomiques (fort appariement) et à l'inverse une faible valeur indique les régions situées entre les paires.

L'utilité de la fonction de localisation électronique est essentiellement due à la façon dont elle permet l'analyse de la localisation électronique qui rationalise les idées intuitives des chimistes. La partition de l'espace moléculaire en bassins de localisation électronique a été proposée par Silvi et Savin.[88] Elle rationalise la théorie de Lewis et fournit une assise au modèle VSEPR.

La topologie de la fonction ELF permet de partager l'espace moléculaire en différents domaines caractérisés par un bassin d'attracteur. On distingue les bassins de cœur (ceux qui contiennent les noyaux) des bassins de valence. Ces derniers sont répartis selon leur connectivité à un attracteur de cœur , défini par un **ordre synaptique**. A titre d'exemple, les différents bassins de deux complexes de carbonyle de métal sont illustrés sur la Figure II.6.[89,90]

Comme l'a montré J. Pilmé dans sa thèse,[90] la symétrie du bassin de cœur C(M) dans le complexe est directement liée à la géométrie moléculaire. En effet, pour les complexes linéaires, comme M(CO) avec M = Sc, Ti, V, Mn, Co, Fe et Ni, le cœur C(M) possède une symétrie cylindrique, tandis que pour les complexes coudés (Cu(CO) et Cr(CO)), celui-ci possède une symétrie sphérique en raison de la distribution symétrique des électrons dans le cœur ([Ar]c^5 pour Cr(CO)

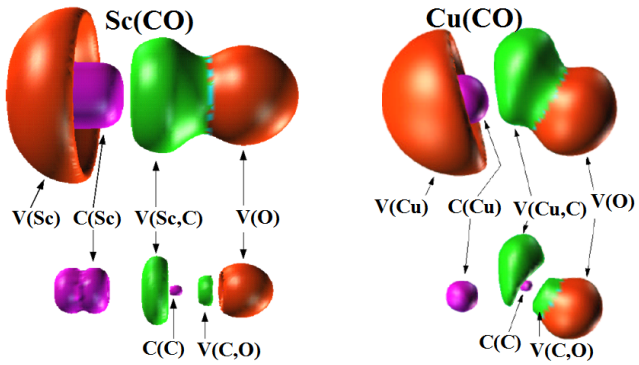


Figure II.6 – Domaines de localisation de deux complexes Sc(CO) et Cu(CO)

et [Ar]c^{10} pour Cu(CO). Dans cette notation, les deux symboles [Ar] et $c^{5\ ou\ 10}$ représentent respectivement la configuration électronique de l'atome d'argon et la couche externe de cœur de métal.

II.5.3 L'analyse Orbitalaire NBO

L'idée originale de la méthode NBO est de proposer un découpage de la densité électronique d'un système moléculaire pour décrire la structure électronique de la molécule dans un schéma de type Lewis[91]. Ainsi la densité est décrite sur et entre les atomes avec des doublets de cœur (CR), des doublets non-liants (LP), des doublets de liaison (BD) résultants de la mise en commun par deux atomes de deux électrons dans des *orbitales hybrides*. En effet, la diagonalisation de la matrice densité d'ordre un conduit à l'obtention des orbitales naturelles qui sont les fonctions propres de cette matrice. Les valeurs propres représentent alors les occupations fractionnaires des orbitales naturelles. Cette approche permet de calculer correctement les diverses propriétés monoélectroniques.

Inspiré par cette approche, Weinhold[91] a proposé l'analyse NBO dont la procédure se déroule en trois étapes. La première étape consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs monocentriques atomiques sans diagonaliser la matrice dans son entier (orbitales atomiques naturelles NAO). La seconde étape du processus NBO consiste à orthogonaliser les orbitales NAO. La dernière étape est une recherche d'orbitales naturelles hybrides, processus qui diagonalise des blocs bicentriques ou tricentriques d'orbitales naturelles orthogonalisées. Cette analyse est cohérente en général avec les structures de Lewis, car la troisième étape commence par sélectionner les blocs monocentriques avec une occupation

$\geq 1,90$, ce qui correspond aux orbitales monocentriques de cœur ou de valences (paires libres et liaisons). Les autres orbitales sont ensuite orthogonalisées par blocs bicentriques.

Dans l'espace NBO, chaque orbitale naturelle de liaison (doublement occupée : la structure naturelle de Lewis) est associée à une orbitale "antibonding" (non-Lewis) :

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad \text{(II.66)}$$

$$\sigma^*_{AB} = c_B h_A - c_A h_B \quad \text{(II.67)}$$

où h_i est une orbitale naturelle hybride et c_i son coefficient de polarisation de l'atome i.

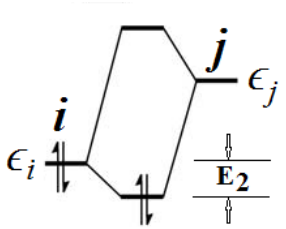


Figure II.7 – Interaction Donneur/Accepteur vue par NBO

Une analyse perturbative des interactions "*donneur-accepteur*", appelée "*analyse perturbative au second-ordre*" est effectuée entre les NBO occupées et vacantes. Elle mesure le transfert d'énergie engendré par la combinaison d'une NBO occupée (i d'énergie ϵ_i) et d'une NBO vacante (j d'énergie ϵ_j) en prenant en compte l'élément hors-diagonal de la matrice de Fock $F(i,j)$ ainsi que l'occupation q_i de la NBO i :

$$\boldsymbol{E_2 = \Delta E_{ij} = q_i \frac{\left(F(i,j)^2\right)}{\epsilon_j - \epsilon_i}} \quad \text{(II.68)}$$

II.6 Logiciels utilisés dans cette thèse

1. **Calcul de structure électronique et analyse vibrationnelle**
   (a) Gaussian 09, Revision A.02[92] : pour tous les calculs DFT, MP2 et CCSD(T)
   (b) MOLCAS, version 7.6[93] : pour tous les calculs CASSCF et CASPT2

2. **Visualisation & graphique**
   (a) Molden, version 4.7 : pour la visualisation des géométries, des vibrations et des orbitales
   (b) Molekel, version 4.3[94] : pour la visualisation des fichiers "cube"
   (c) GaussView, version 4.3[95] : pour la visualisation des fichiers "cube", géométries, etc
3. **Analyse topologique de la liaison chimique**
   (a) AIMAll, version 12.09.23[96] : pour l'analyse QTAIM (R. F. W. Bader)
   (b) TopMod, version 09[97] : pour l'analyse ELF (B. Silvi)

Chapitre III

Initiation expérimentale et théorique : CoO_6

Sommaire

III.1 Méthodologie et résultats expérimentaux 63

III.2 Méthodologie et Résultats théoriques 68

III.3 Analyse vibrationnelle 74

III.4 Structure électronique : BS-UDFT, $\left\langle \widehat{S^2} \right\rangle$ et NOON . 77

III.5 Liaison chimique : analyses topologiques 79

III.6 Conclusion 80

L'étude des molécules contenant des métaux de transition et de leurs processus d'agrégation est utile pour résoudre le problème de l'activité et la sélectivité des particules d'oxyde de métaux de transition supportées. Les agrégats des métaux de transition en général et des molécules de Co_xO_y ou leurs petits agrégats en particulier sont intéressants en tant que catalyseurs actifs dans les processus d'hydrogénation ou de décomposition catalytique de polluants. La nucléation et l'agrégation des oxydes métalliques pour former des nanoclusters est d'un intérêt certain, car les propriétés physiques et chimiques sont déterminées par la taille, la forme et la structure électronique de ces composés. Les mono et dioxyde de métaux de transition peuvent être considérés comme des « blocs de construction » dans le processus de nucléation et aussi comme des espèces importantes pour tester les performances des méthodes de chimie quantique[98,99]. Au cours des der-

nières années, une étude détaillée des oxydes de cobalt (CoO, OCoO, CoO_4 et Co_2O_2) a été entreprise au sein du LADIR, tant au plan expérimental que théorique[100,101]. Ces travaux ont montré que la technique d'isolation en matrice de gaz rare est un outil important pour identifier les produits de réaction et les chemins réactionnels de molécules réactives. Bien que l'isolation en matrice ne permette pas d'obtenir des informations aussi précises que l'étude en phase gaz, elle fournit néanmoins un moyen unique pour étudier la formation et les structures des oxydes moléculaires de métaux de transition[102]. Elle permet en particulier d'apporter des éléments de réponse aux trois questions centrales :

- Quelle est la structure exacte des sels de $O_2 - Co$?
- Quelle est la nature des sites de coordination ?
- Quel est le nombre maximal possible de ligands (O_2) coordinés à chaque cobalt ?

Des travaux expérimentaux et théoriques sur la réactivité du Co avec O_2, objets de trois thèses de doctorat dans notre laboratoire,[103–105] ont montré que :

- La réaction chimique $Co + O_2$ est cinétiquement très peu favorable à partir des réactifs dans leur état fondamental et conduit naturellement à la formation de complexes van der Waals $Co(O_2)$
- L'obtention de produit d'insertion OCoO ($\boldsymbol{X\ ^2\Sigma_g^+}$) , le dioxyde de cobalt, n'est possible que par voie énergétique
- Le produit le plus stable de la réaction $OCoO + O_2$ est le complexe monocoordiné $OCoO(O_2)$ dont l'état fondamental est de symétrie $\boldsymbol{C_{2v}}$ ($\boldsymbol{X\ ^2A_2}$)
- La molécule rhombique Co_2O_2 (singulet à couche ouverte : $\boldsymbol{X\ ^{(1)}A_1}$) n'est pas un produitt de la dimérisation de monoxyde de cobalt, mais de la réaction $Co_2 + O_2 \rightarrow Co_2^* + O_2 \rightarrow Co_2O_2$
- La dimérisation de dioxyde de cobalt conduit à la formation de la molécule plane de symétrie $\boldsymbol{D_{2h}}$ Co_2O_4 (singulet à couche ouverte : $\boldsymbol{X\ ^{(1)}A_g}$)

Lors de dépouillement des spectres IR, nous avons mis en évidence l'existence d'une autre espèce de plus haute stœchiométrie, mais sans proposition d'attribution fiable. Par la suite, grâce à l'optimisation des conditions expérimentales, la formation d'une grande quantité de cette espèce a été possible, ouvrant ainsi la porte à une caractérisation totale de ce produit de haute stœchiométrie. Le dépouillement minutieux des spectres vibrationnels avec l'effet de la température, concentration et de la photochimie, constituaient mes premiers pas dans l'ini-

tiation à la technique d'isolation en matrice et à l'analyse des spectres IR. J'ai également dû mener en parallèle un travail théorique pour compléter les données expérimentales.

III.1 Méthodologie et résultats expérimentaux

Les échantillons contenant OCoO sont formés par co-condensation de la vapeur de Co et du mélange gazeux O_2/Ar ou O_2/Ne sur un miroir à basse température maintenu à 15K ou 3K. Après un dépôt de 90 à 120 ***min***, les spectres IR sont enregistrés dans la gamme spectrale 75 – 5000 cm^{-1} par un spectromètre Bruker 120 FTIR . Pour la région de l'infrarouge lointain (75 – 600 cm^{-1}), une source de Globar et une séparatrice Si / Mylar sont utilisés avec un bolomètre comme détecteur. La région d'IR moyen est obtenue avec une séparatrice Ge/KBr et des détecteurs HgCdTe ou InSb.

Les échantillons ont été initialement formés par co-deposition de la vapeur de Co thermiquement évaporé et d'un mélange gazeux (O_2 - Gaz rare) sur un miroir propre maintenu à des températures cryogéniques, suivi d'une série d'excitations du proche IR jusqu'à l'UV pour produire la molécule de dioxyde de cobalt. La préparation de l'échantillon a été faite dans le néon et l'argon. Seuls les résultats obtenus dans la matrice d'argon ont été retenus car il a été montré que lorsqu'on travaille dans une matrice de néon, la quantité de OCoO (qui est considéré comme le précurseur principal pour la formation de CoO_4 et donc de CoO_6) formée est plus faible que lorsqu'on travaille dans une matrice d'argon. En effet, la diffusion plus facile des réactifs dans le néon favorise la formation initiale de plus gros agrégats, au détriment de la paire $O_2 - Co$. Les spectres réalisés lors d'expériences dans d'argon montrent des bandes d'absorption relatives à de faibles quantités du composé d'insertion OCoO (à 945,4 cm^{-1}) et de son complexe avec l'oxygène, CoO_4, ainsi qu'aux espèces polymétalliques telles que Co_2O_2, le Co_2 et d'autres gros agrégats (Voir Figure III.1).

La quantité de précurseur OCoO augmente après les excitations en proche IR et en UV. Une diffusion moléculaire est ensuite effectuée par un recuit progressif de l'échantillon jusqu'à 30 K qui, pour des échantillons riches en O_2, favorise la quantité formée de la molécule de CoO_4 ainsi que l'apparition des espèces caractérisées par des fortes absorptions proche de 1365 et 1331 cm^{-1}. Rappelons

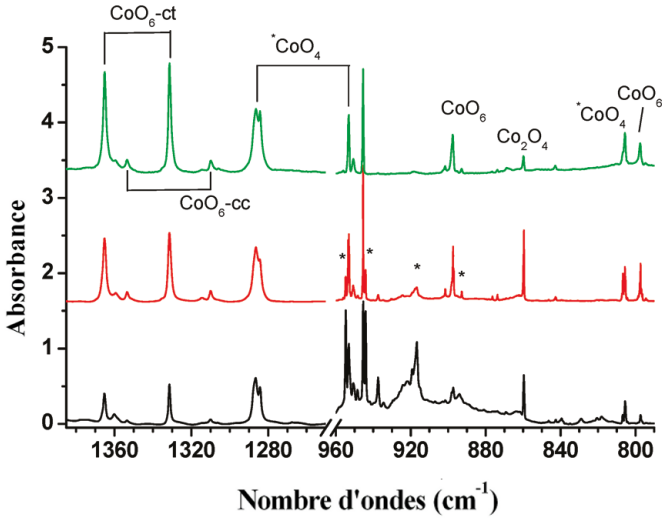


Figure III.1 – Spectres IR d'oxydes moléculaires de cobalt dans la région 1400 – 750 cm^{-1} observés après la formation de OCoO et la photoexcitation UV ainsi que la diffusion à 30K. La codéposition de $Co/^{16}O_2$ a été effectuée initiallement à 9K pour une composition $Co/O_2/Ar$ = 2,5/5/1000 (a), 2/20/1000 (b) et 0,3/40/1000. Notons que le symbole ⋆ désigne les agrégats d'ordre plus élevé.

que nous n'avions pas pu attribuer ces bandes dans nos précédents travaux et les avions labellisées comme CoO_y [106,107]. Les effets de la concentration montrent que l'espèce responsable de ces bandes d'absorption contiennent plus de O_2 que l'espèce CoO_4. Afin d'obtenir plus d'informations, nous avons effectué une étude isotopique avec $^{18}O_2$, un mélange de $^{16}O_2 + ^{18}O_2$ et un mélange de $^{16}O_2 + ^{16}O^{18}O + ^{18}O_2$. Comme le montre la Figure III.2, le spectre IR de mélange isotopique est complexe présentant des chevauchements avec les bandes de l'espèce CoO_4.

Après avoir soustrait les absorptions dues à la présence de CoO_4, le spectre restant montre seulement les absorptions de l'espèce CoO_6 (Figure III.3).

Il est important de noter que des absorptions corrélant avec les bandes à 1365 et 1331 cm^{-1} ont été détectées vers 897 et 798 cm^{-1} (région des élongations $Co - O$) ainsi que des bandes plus basses vers 378, 167 et 148 cm^{-1}. Toutes ces absorptions se décalent de façon significative avec $^{18}O_2$. Par ailleurs, d'autres signaux supplémentaires apparaissent lorsqu'on utilise les mélanges $^{16}O_2 + ^{18}O_2$ et $^{16}O_2 + ^{16}O^{18}O + ^{18}O_2$. Le Tableau III.1 regroupe toutes les bandes propres à l'espèce CoO_6 observées en matrice d'argon. Nous confirmons ici que les spectres observés en matrice de néon sont très similaires avec ceux obtenus en argon solide avec un très faible décalage en fréquence (1365.8, 1332.1, 899.2, and 799.3 cm^{-1} *vs.* 1365.1, 1331.3, 897.5, and 797.8 cm^{-1}).

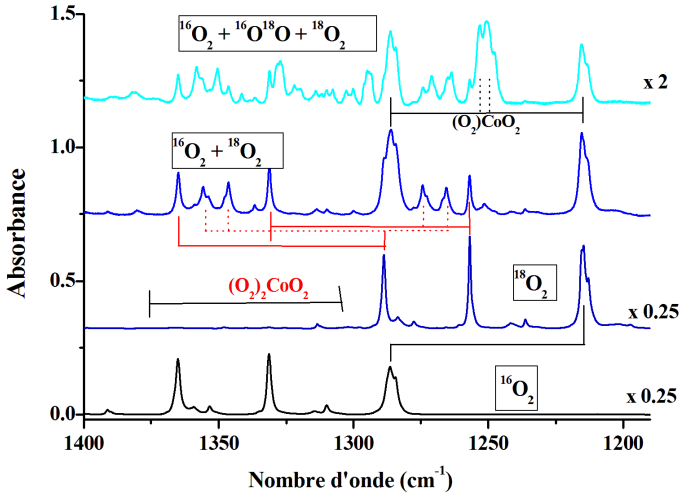


Figure III.2 – Spectres IR bruts pour différents précurseurs isotopiques dans la région 1365 – 1330 cm^{-1}.

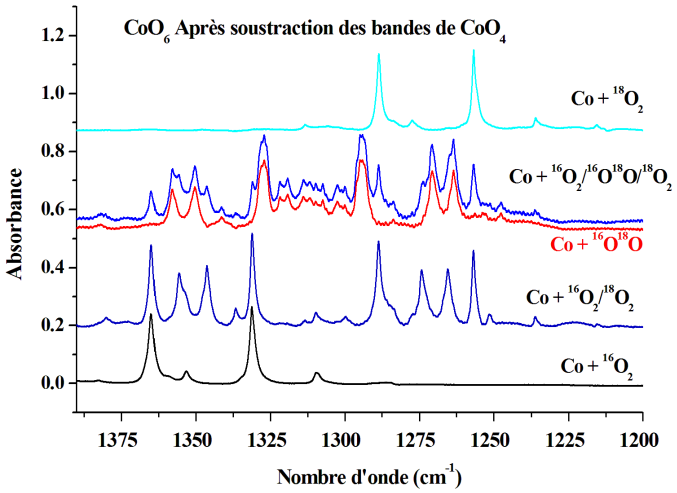


Figure III.3 – Spectres IR d'espèces isotopiques de CoO_6 dans la région 1365 – 1330 cm^{-1} après la soustraction des bandes liées à CoO_4. La contribution de chaque espèce dans le mélange initial est de $Co/O_2/Ar$ = 0,3/40/1000. Le spectre rouge est le résultat de la soustraction des absorbances dues aux composés issus de la réaction $Co + O_2 + {}^{18}O_2$ et ne correspond qu'aux absorptions d'espèces isotopiques contenant du $^{16}O^{18}O$.

Dans la région de l'infrarouge lointain, les bandes observées avec les mélanges isotopiques sont malheureusement trop faibles, en raison de l'effet de dilution isotopique, pour être résolues et discutées. En revanche, dans la région 1370-1260 $\boldsymbol{cm^{-1}}$ l'observation de deux paires de nouvelles bandes, avec le mélange

isotopique $^{16}O_2$ +^{18} O_2 est assez remarquable. Chaque paire se trouve entre les bandes d'absorption de $^{16}O_2$ et $^{18}O_2$. Ces quatre nouvelles absorptions gardent les mêmes intensités relatives quand le rapport $^{16}O_2/^{18}O_2$ change.

Un autre point remarquable à signaler concerne l'évolution de ces bandes avec l'effet de recuit. En effet, leur intensités IR croient toujours considérablement de façon concertée après un recuit, à chaque fois que nous obtenons une grande quantité de OCoO tout de suite après le dépôt (en tout cas avant le recuit). L'effet de concentration du métal et du ligand est très important pour la formation de cette espèce (CoO_6). Celle-ci est observée en très faible quantité quand les

Tableau III.1 – Les absorptions IR (cm^{-1}) observées pour les produits CoO_6 dans l'Argon solide. Les intensités relatives sont reportées entre crochets.

Assignment	Co +^{16} O_2	Co +^{18} O_2	Co +^{16} O_2 + $^{18}O_2$	Co +^{16} $O^{18}O$ [a]
$(\boldsymbol{\nu_a + \nu_s})$ OCoO	1683.4 [0.003]	1616.5		1648.0
$\boldsymbol{\nu}$ O=O	1365.1 [0.91]	1288.7	1355.7	1358.1 (Large)
			1346.4	1350.4 (Large)
				1328.3
				1327.3
				1326.5
				1321.9
				1319.3
				1314.1
				1312.0
$\boldsymbol{\nu}$ O=O′	1331.3 [1]	1256.8	1274.3	1309.9
			1265.5	1307.5
				1302.6
				1301.4
				1300.2
				1295.1
				1294.2
				1293.6
				1270.8 (Large)
				1263.6 (Large)
$\boldsymbol{\nu_a}$ OCoO	897.5 [0.13]	862.4	-	883.2
$\boldsymbol{\nu_s}$ OCoO	797.8 [0.12]	758.4	-	774.8
$\boldsymbol{\nu_s}$ Co−OO	377.8 [0.01]	359.4	Très faible	377 (Large)
				360 (Large)
$\boldsymbol{\delta}$ Co−OO	166.6 [0.015]	158.9	Très faible	162.5 (Large)
$\boldsymbol{\delta}$ Co−OO′	147.6 [0.02]	139.5	Très faible	144 (Large)

a. Seuls les signaux supplémentaires spécifiques sont répertoriés ici en plus des signaux observés avec $^{16}O_2$ et $^{18}O_2$

deux réactifs sont en faible concentration initiale et en grande quantité quand on prépare un mélange initial avec un excès d'oxygène. Contrairement aux autres espèces d'oxyde de mono-cobalt,[100,106,107] CoO_6 semble être très stable. Sa quantité augmente régulièrement avec la température jusqu'à la consommation totale des précurseurs. Elle est présente tant que la cage matricielle est présente : elle est à ce titre considérée comme le produit final des réactions $Co + O_2$, en parallèle avec Co_2O_4.

Néanmoins, nous pouvons noter la présence d'autres bandes plus faibles pouvant être observées dans les mêmes conditions. Trois bandes situées à 1390, 1353,3 et 1309,3 cm^{-1} se comportent d'une façon exactement parallèle aux bandes principales de CoO_6. Leur intensité augmente identiquement avec l'augmentation de la concentration de O_2 et aussi par effet de recuit. Il est à signaler que nous avons tout de même observé une légère différence sur les intensités relatives par rapport au pic principal lorsqu'on passe d'une expérience à une autre, et surtout un léger changement d'intensité lorsque l'échantillon est préservé dans le noir. En particulier, une légère diminution de l'intensité de la bande à 1390 cm^{-1} est accompagnée d'une croissance de l'intensité de la bande principale et des bandes à 1353 et 1309 cm^{-1}. Ceci est peut être une indication sur un processus de conversion des espèces métastables vers des espèces de l'état fondamental, comme ce qui a été observée pour l'espece CoO_4. Nous pouvons en effet considérer cette espèce secondaire comme un autre isomère de la structure fondamentale de CoO_6, donc dans un état métastable. Le Tableau III.2 rassemble les fréquences vibrationnelles des principales bandes de l'espèce métastable, avec les valeurs observées avec des substitutions isotopiques.

Tableau III.2 – Les absorptions IR (cm^{-1}) observées pour le deuxième isomère de CoO_6 dans l'Argon solide. Les intensités relatives sont dans les crochets.

Assignment	Co $+^{16}O_2$	Co $+^{18}O_2$	Co $+^{16}O_2 +^{18}O_2$	Co $+^{16}O^{18}O$
$\boldsymbol{\nu}_{O=O}$	1353.3 [0.143]	1277.4	1336.8	-
$\boldsymbol{\nu}_{O=O}$	1309.3 [0.134]	1236.2	1251.4	-

Analysons de plus près les vibrations IR observées. Certaines constatations peuvent nous aider à déduire des informations sur la structure des espèces formées. Les bandes proches de 900 et 800 cm^{-1} présentent un décalage isotopique avec $^{18}O_2$ respectivement de -32,1 et -39,4 cm^{-1} encadrant la valeur observée pour la diatomique CoO à 839 cm^{-1} dont le décalage isotopique $^{16}O^{18}O$ est égal à

-36 cm^{-1}. Ces deux bandes correspondent à des modes d'élongation $Co - -O$, mais possédant différentes symétries, comme observé pour la molécule OCoO en tant qu'une sous-unité de CoO_4. La vibration de plus basse fréquence (800 cm^{-1}) présente un important effet isotopique $^{16}O_2/^{18}O_2$ du à la participation remarquable de l'oxygène au mode de l'élongation symétrique du groupe $O = Co = O$. La position des signaux supplémentaires observés avec le précurseur isotopique $^{16}O^{18}O$ se trouve entre les positions observées avec $^{16}O_2$ et $^{18}O_2$ mais légèrement décalée vers le bleu pour la bande supérieure et vers le rouge pour la bande inférieure. Ceci confirme l'hypothèse de l'observation de deux vibrations de modes $Co - -O$ couplés pour la forme coudée du groupe $O = Co = O$.

Les fréquences, ainsi que l'amplitude ($\approx$ $\boldsymbol{-80\ cm^{-1}}$) des décalages de $^{18}O_2$ par rapport $^{16}O_2$ pour les deux bandes intenses (1365,1 et 1353,3 cm^{-1}) nous permettent de les attribuer sans aucune ambiguïté à des modes d'élongation $O = O$. La présence de deux ligands O_2 se détermine clairement à partir de l'effet de concentration, alors que les données isotopiques ne reflètent aucune structure symétrique. En effet, pour une symétrie C_{2v}, la structure $(O_2)_2OCoO$ devrait produire seulement deux pics supplémentaires avec $^{16}O_2 + ^{18}O_2$ et au maximum 8 autres avec le mélange $^{16}O_2 + ^{16}O^{18}O + ^{18}O_2$, pour une molécule avec un groupe O=O coordiné en mode *"End-On"*.

En guise de conclusion de cette étude expérimentale, nous pouvons confirmer que :

1. Une forte concentration en O_2 conduit à la formation d'une espèce à haute stœchiométrie, CoO_6, considérée comme l'un des produits finaux de la réaction entre $Co + O_2$ lorsque du dioxyde de cobalt est préalablement formé.
2. La structure majoritairement formée comprend un groupe OCoO coudé et deux O_2 non équivalents en position "End-On".
3. Un isomère de CoO_6 (intermédiaire métastable) se forme dans les mêmes conditions que la structure fondamentale, mais en très faible quantité.

III.2 Méthodologie et Résultats théoriques

L'étude expérimentale et théorique de la réaction $OCoO(X\,^2\Sigma_g^+) + O_2(X\,^3\Sigma_g^-) \rightarrow OCoO(O_2)$ a été récemment conduite dans notre laboratoire et a fait l'objet d'une publication[107]. Il a été démontré que la molécule $OCoO(O_2) - \eta^1$ dans l'état de

spin quatruplet ($^4A'$), est initialement formée par la réaction $OCoO + O_2$. Après une nuit à basse température et dans l'obscurité, il s'avère que cet état de spin se relaxe pour donner un deuxième isomère. $OCoO(O_2) - \eta^2$ ($^2A_2$) dans l'état de spin doublet, la structure de l'état fondamental. Ces isomères sont représentés sur la Figure III.4.

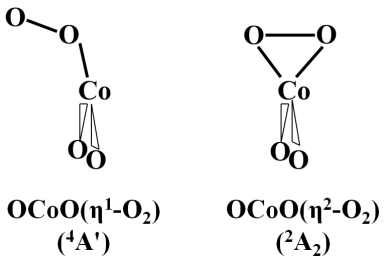


Figure III.4 – Structures observées de la molécule CoO_4

En accord avec les travaux théoriques précédents sur les composées CrO_6 et CuO_6 effectués par l'équipe de M. Zhou[108,109], nous avons pris en compte toutes les possibilités pour l'accrochage de la molecule O_2 sur le centre métallique de $(O_2)OCoO$. Ces géométries appartiennent aux trois classes de composés coordinés avec deux molécules d'oxygène : $\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$, $\boldsymbol{\eta^2 - \eta^1}$ et $\boldsymbol{\eta^2 - \eta^2}$ (voir la Figure III.5).

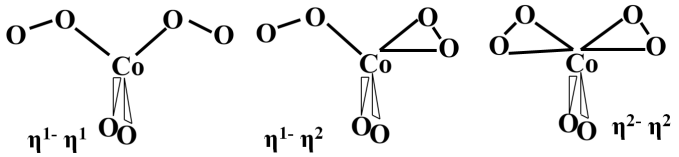


Figure III.5 – Les modes de coordination possibles pour O_2 sur CoO_4

Les optimisations ont été faites avec la fonctionnelle M06L, une fonctionnelle pure locale, bien réputée pour les systèmes comprenant des métaux de transition[110–112]. Une base atomique de qualité triple$-\boldsymbol{\zeta}$, 6-311+G(2d), a été utilisée pour les premiers calculs. Pendant l'optimisation des géométries, aucune restriction de symétrie n'a été imposée. Etant donné que le CoO_4 peut présenter deux états électroniques de basse énergie stable et métastable (doublet et quadruplet) et que le dioxygène également deux états (singulet et triplet), nous avons réalisé nos calculs d'optimisation de la structure de CoO_6 pour trois états de multiplicité : doublet, quadruplet et sextuplet. En effet, un système à couche ouverte avec trois multiplicités possibles peut poser des problèmes au niveau des calculs théoriques.

Un système multi-référence pourrait, en effet, être présent dans ce cas avec une contamination de spin très élevée. Dans ce cas, nous pouvons supposer que nous sommes face à un système à caractère multiréférence. Par conséquent, pour ce genre de problème, et comme il a été présenté auparavant dans le deuxième chapitre, il est nécessaire d'utiliser l'approche de symétrie brisée dans le formalisme non-restreint (**UDFT-BS**).

Nos premières constatations, suite aux optimisations de toutes les géométries possibles avec les trois modes de coordination de O_2 et dans les trois états de spin possibles, peuvent être résumées de manière suivante :

1. Aucune géométrie n'est stable à l'état sextuplet. Toutes les structures se dissocient et convergent vers $OCoO(O_2) + O_2$.
2. Aucune géométrie en mode $\boldsymbol{\eta^2 - \eta^2}$ n'a pu être optimisée. Lors de l'optimisation, elles convergent toutes vers les modes $\boldsymbol{\eta^1 - \eta^2}$ ou $\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$, suivant la géométrie de départ.
3. La géométrie en mode $\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$ converge vers trois géométries possibles : les géométries nommées Trans-Trans (TT), Cis-Trans (CT) et Cis-Cis (CC).
4. Une seule géométrie a été optimisée en mode $\boldsymbol{\eta^1 - \eta^2}$: mode Trans (T). La Figure III.6 présente ces quatre structures géométriques :

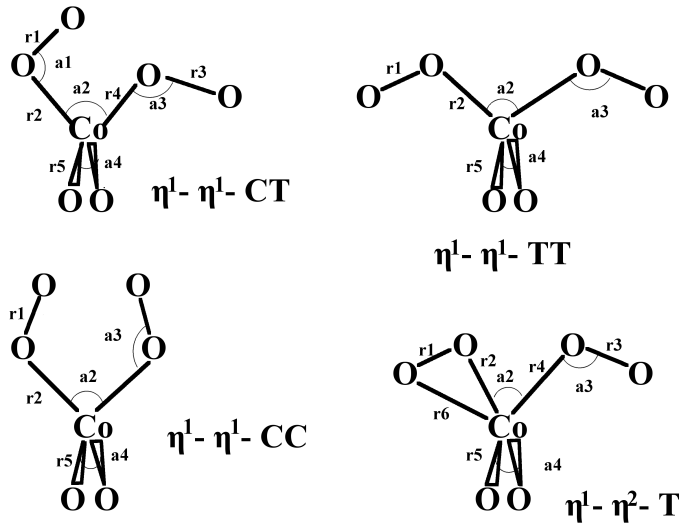


Figure III.6 – Les géométries optimisées des différentes structures possibles de l'espèce CoO_6

5. En combinant les géométries optimisées (quatre) et les multiplicités possibles (deux), nous avons, en tout, étudié huit structures. Les modes de

coordination, les états électroniques, la valeur calculée de $\left\langle \widehat{\boldsymbol{S^2}} \right\rangle$ et l'énergie relative de chacun des huit structures sont reportés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 – Energies relatives obtenues pour les structures stables à l'état de spin doublet et quadruplet, calculées au niveau M06L/6-311+G(2d).

Mode Coord.	Etat élec.	$\boldsymbol{\Delta E}$ en cm^{-1}	$\left\langle \widehat{\boldsymbol{S^2}} \right\rangle$
$\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$ CT	$^2A''$	0	2.6
$\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$CC	^2A	6	2.5
$\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$TT	$^2B_1$	120	2.6
$\boldsymbol{\eta^1 - \eta^2}$ T	^4A	1237	5.4
$\boldsymbol{\eta^1 - \eta^2}$ T	^2A	1801	3.6
$\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$CC	^4A	3185	3.8
$\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$CT	^4A	3744	3.8
$\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$TT	$^4B_1$	4055	3.8

Les paramètres géométriques optimisés de ces huit structures sont rassemblés dans le Tableau III.3 :

Tableau III.4 – Paramètres géométriques des structures optimisées à l'état doublet au niveau de calcul M06L/6-311+G(2d). Les paramètres géométriques à l'état quadruplet sont entre parenthèses

Paramètre	$\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$ - CT	$\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$ - TT	$\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$ - CC	$\boldsymbol{\eta^1 - \eta^2}$ -T
r1	1,238 (1,243)	1,237 (1,242)	1,238 (1,242)	1,290 (1,282)
r2	1,977 (1,906)	1,962 (1,890)	1,970 (1,893)	1,970 (2,002)
r3	1,233 (1,241)	1,237 (1,242)	1,238 (1,242)	1,213 (1,222)
r4	1,964 (1,880)	1,962 (1,890)	1,970 (1,893)	2,138 (2,054)
r5	1,597 (1,594)	1,595 (1,591)	1,597 (1,586)	1,670 (1,629)
r6	-	-	-	1,996 (2,065)
a1	117,3 (115,3)	127,6 (116,4)	117,5 (114,6)	72,1 (74,3)
a2	88,3 (87,4)	106,8 (84,6)	97,3 (94,3)	96,4 (87)
a3	119,3 (118,6)	127,6 (116,4)	117,5 (114,6)	119,9 (119,8)
a4	122,8 (125,7)	125,3 (125,5)	124,9 (126,4)	107,4 (111,5)

6. La structure $\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$ CT ($^2A''$) correspond à l'état fondamental. L'énergie de dissociation de cet état ($\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1\ CT\ {}^2A'' \rightarrow OCoO + 2O_2}$) est égale à 11 207 cm^{-1} (134 kJ/mol). Les énergies relatives des différentes structures ($\boldsymbol{\Delta E}$) sont donc calculées par rapport à l'état CT ($^2A''$).

7. Les énergies relatives montrent clairement que pour chacune des trois structure $\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$, l'état doublet est plus stable que l'état quadruplet. Toutefois, pour la structure $\boldsymbol{\eta^1 - \eta^2}$, c'est l'état quadruplet qui est plus stable que l'état doublet.

8. Au regard des valeurs énergétiques, nous distinguons deux classes de structures.
   - Une première classe formée de trois structures optimisées en mode de coordination $\boldsymbol{\eta^1-\eta^1}$ à l'état doublet, se situant dans une fenêtre d'énergie très serrée $\boldsymbol{\Delta E \in [0-120]}$
   - Une seconde classe formée de cinq autres structures, placées des milliers de cm^{-1} au dessus de l'état fondamental $\boldsymbol{\Delta E \in [1200-4100]}$
9. La valeur moyenne calculée de $\left\langle \widehat{\boldsymbol{S^2}} \right\rangle$ montre que les quatre premiers états sont fortement contaminés et présentent par conséquent un caractère multiréférence.
10. L'ensemble de ces considérations nous conduit à traiter les trois structures $\boldsymbol{\eta^1-\eta^1}$ CT ($^2A''$), $\boldsymbol{\eta^1-\eta^1}$CC ($^2A$) $\boldsymbol{\eta^1-\eta^1}$TT ($^2B_1$) comme quasi-dégénérées et fortement contaminées. Nous ne retenons que ces trois structures pour la suite de ce travail.

Afin d'évaluer la capacité des autres fonctionnelles à décrire les propriétés énergétiques de ces trois états, nous avons utilisé huit différentes fonctionnelles appartenant aux trois grandes familles de la DFT : GGA (generalized gradient approximation), méta-GGA (meta- generalized gradient approximation) ou des fonctionnelles hybrides. Pour les fonctionnelles GGA, nous avons choisi les trois fonctionnelles répondant au mieux aux conditions aux limites (corrélation gauche – droite) BPW91, OPBE et PBEPBE. La BPW91 contient la fonctionnelle d'échange Becke88 et PW91 comme fonctionnelle de corrélation. L'OPBE utilise la fonctionnelle d'échange locale d'Handy « OPTX » et la fonctionnelle de corrélation de Perdew-Burke-Eenzerhof (PBE). Finalement, la fonctionnelle PBEPBE qui utilise pour la fonctionnelle d'échange et aussi pour la fonctionnelle de corrélation la paire de fonctionnelles proposée par Perdew-Burke-Eenzerhof. Deux fonctionnelles méta-GGA (pure et hybride) utilisées sont : TPSSTPSS et TPSSh. La fonctionnelle TPSSTPSS contient la fonctionnelle de Tao, Perdew, Staroverov et Scuseria, où la dépendance à la densité de l'énergie cinétique a été introduite. TPSSh est une fonctionnelle hybride avec une contribution de 10% de HF dans la fonctionnelle d'échange. D'autres fonctionnelles hybrides ont été aussi utilisées telles que OB95, BB95 et mPWB95 dont la partie corrélation est Becke, B95. La partie d'échange de ces fonctionnelles est respectivement, OPTX, Becke et la version modifiée de Perdew-Wang (mPW). L'optimisation a été faite avec

le formaliqme “BS - UDFT”.

La qualité de la prise en compte de la corrélation statique lors de l’optimisation des trois structures (état doublet en modes CT, CC et TT) va modifier l’ordre de stabilité de ces trois structures. En d’autres termes, nous devons utiliser des **données de références** fiables, obtenues avec des méthodes de calcul de haut niveau et/ou des données expérimentales, pour juger de la qualité de la description et des prédictions de nos fonctionnelles. Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé des données expérimentales comme **données de références**.

Nous avons expérimentalement montré que la molécule CoO_6 contient deux ligands O_2 non équivalents et qui sont coordinés en mode “end-on” aux extrémités. Cette description correspond à l’une des géométries stables : l’espèce CT. Nous allons donc retenir en premier lieu des fonctionnelles donnant la structure CT comme la plus stable.

La Figure III.7 regroupe toutes les fonctionnelles utilisées, ainsi que les énergies relatives des espèces CC, CT et TT, tout en considérant la structure CT comme la référence énergétique. L’inspection de résultats montre clairement que

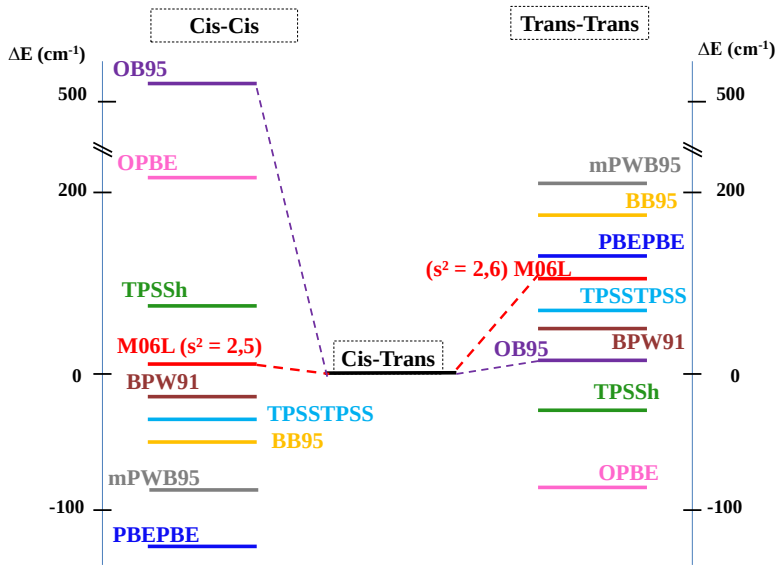


Figure III.7 – La stabilité relative des trois structures optimisées par de différentes fonctionnelles DFT.

seules les fonctionnelles M06L et OB95 donnent le bon ordre de stabilité souhaité : la structure CT comme la plus basse. Alors que, pour les fonctionnelles TPSSTPSS, BPW91, PBEPBE, BB95 et mPWB95, c’est la structure CC qui est

la plus stable. La structure la plus stable pour les deux fonctionnelles restantes (TPSSh et OPBE) est la structure TT. Il est à noter que les trois structures présentent une forte contamination de spin, due à la présence d'une forte corrélation statique, indépendamment de la fonctionnelle utilisée. Nous allons utiliser une caractéristique vibrationnelle pour trancher entre M06L et OB95, dans la section suivante.

III.3 Analyse vibrationnelle

La Fonctionnelle M06L, étant la plus récente des méthodes méta-GGA, assure une meilleure performance pour les systèmes métalliques. Il a été montré que les calculs sont dix voire cent fois plus rapides avec les fonctionnelles locales qu'avec celles non-locales.[113,114]. C'est pourquoi nous avons choisi la fonctionnelle M06L pour réaliser notre analyse vibrationnelle, en prenant une base atomique encore plus étendue et de meilleure qualité que celle de Pople : base de Dunning Aug-cc-pVTZ.

Toutes les fréquences calculées pour les trois géométries sont listées dans le Tableau III.5.

Les modes de vibration notés $\boldsymbol{\nu_{14}}$ et $\boldsymbol{\nu_{15}}$, les plus intenses pour chacune des trois espèces, correspondent respectivement aux modes d'élongation antisymétrique et symétrique de la liaison O = O des deux ligands moléculaires, alors que les modes d'élongations symétrique et antisymétriqueO = CO d'une sous-unité OCoO sont désignés respectivement par $\boldsymbol{\nu_{12}}$ et $\boldsymbol{\nu_{13}}$. Les autres fréquences correspondent aux divers modes de déformations angulaires inter- ou intramoléculaires et aussi d'élongations intermoléculaires.

Concernant les modes $\boldsymbol{\nu_{14}}$ et $\boldsymbol{\nu_{15}}$, nous observons la tendance suivante :

$\boldsymbol{\nu_{14}(TT) > \nu_{14}(CT) > \nu_{14}(CC)}$

$\boldsymbol{\nu_{15}(TT) > \nu_{15}(CT) > \nu_{15}(CC)}$

De point de vue expérimental, les fréquences de vibration de l'espèce métastable sont légèrement inférieures à celles de l'espèce fondamentale. La structure CC pourrait donc être notre candidat pour cette espèce secondaire. Par ailleurs, l'ordre de stabilité énergétique entre les trois espèces, obtenu avec M06L ($\boldsymbol{E(CT) < E(CC) < E(TT)}$, indique que les deux isomères les plus conformes à l'observation expérimentale sont les espèces CT et CT ($\boldsymbol{(E(CC) - E(CT)) <}$

Tableau III.5 – Les fréquences de vibrations théoriques (en cm^{-1}) pour les trois structures retenues de CoO_6. Les calculs sont faits au niveau M06L/Aug-cc-pVTZ (Les intensités relatives sont entre parenthèses).

Mode [a]	CT	CC	TT
$\boldsymbol{\nu_1}$	7 (0,0)	36,2 (0,3)	75,3 (0,0)
$\boldsymbol{\nu_2}$	28,5 (0,2)	69,2 (0,1)	78,9 (0,1)
$\boldsymbol{\nu_3}$	100,4 (0,2)	136,7 (0,0)	79,5 (0,0)
$\boldsymbol{\nu_4}$	130,6 (0,0)	144,8 (0,5)	134,5 (2,1)
$\boldsymbol{\nu_5}$	157,5 (2,3)	176,3 (0,3)	152,5 (0,0)
$\boldsymbol{\nu_6}$	193,9 (0,1)	189,8 (1,7)	183,5 (0,1)
$\boldsymbol{\nu_7}$	207,1 (2,3)	206,1 (0,7)	209,1 (1,2)
$\boldsymbol{\nu_8}$	231,8 (0,7)	206,6 (2,7)	241,1 (0,9)
$\boldsymbol{\nu_9}$	289,3 (0,4)	312,2 (0,0)	269,2 (1,02
$\boldsymbol{\nu_{10}}$	409,7 (1,2)	417,4 (0,3)	374,2 (1,9)
$\boldsymbol{\nu_{11}}$	414,4 (1,2)	418,9 (1,0)	433,2 (0,5)
$\boldsymbol{\nu_{12}}$	891,1 (19,8)	879,5 (20,1)	884,5 (13,8)
$\boldsymbol{\nu_{13}}$	953,8 (23,8)	956,4 (28,7)	945,6 (19,1)
$\boldsymbol{\nu_{14}}$	1401,9 (100)	1390,4 (100)	1412,3 (100)
$\boldsymbol{\nu_{15}}$	1449,7 (52,3)	1442,4 (52,3)	1455,0 (44,8)

a. Les modes de vibrations sont énumérés selon l'ordre énergétique croissant , sans aucune considération prise sur la symétrie

$\mathbf{10\ cm^{-1}}$ et $\boldsymbol{(E(TT) - E(CT))\ >\ 100\ cm^{-1}}$). Cette considération énergétique conforte les considérations vibrationnelles. Il est intéressant de souligner que la fonctionnelle OB95 ne donne pas de résultats aussi cohérents que la fonctionnelle M06L. Bien que l'isomère CT soit prédit comme l'état fondamental par OB95, le deuxième isomère énergétiquement le plus favorable à l'observation expérimentale devrait être la structure TT, dont les propriétés vibrationnelles s'accordent mal aux données expérimentales. Par conséquent, la fonctionnelle M06L est la seule parmi les fonctionnelles utilisées dans ce travail à prédire correctement l'ordre énergétique des différentes structures, en donnant l'espèce CT comme la plus stable suivie de l'espèce CC et ensuite l'espèce TT, et aussi à fournir les tendances vibrationnelles en accord avec celles obtenues expérimentalement.

Une étude comparative entre les fréquences de vibration expérimentales et théoriques est une étape importante pour la validation de notre méthode de calcul. Le Tableau III.6 regroupe les fréquences des différents modes de vibration expérimentalement observées et celles calculées par M06L/Aug-cc-pVTZ. Les décalages isotopiques avec les différents mélanges d'isotopes utilisés y sont également répertories. Ces valeurs de décalages isotopiques correspondent à la différence entre

la fréquence obtenue avec $^{16}O_2$ et celles obtenues avec les différents isotopes. Les

Tableau III.6 – Comparaison entre les fréquences expérimentales et calculées (cm^{-1}) pour la structure de l'état fondamental de CoO_6, CT.

Mode	Co +^{16} O_2		Co +^{18} O_2		Co +^{16} O_2 +^{18} O_2		Co +^{16} $O^{18}O$ [a]	
	obs	calc	obs	calc	obs	calc	obs	calc
$\boldsymbol{\nu_5}$ (A') wagging	147,6	157,5	-8,1	-8,1	-4	-4,7		
$\boldsymbol{\nu_7}$ (A') CoO cis -str	166,6	207,1	-7,7	-11,2	-4,1	-3,5		
$\boldsymbol{\nu_{10}}$ (A') CoO a-bend	370,2	409,7	19,8	-21,8		-15,9		
					-17,8	-17,1		
$\boldsymbol{\nu_{11}}$ (A') CoO a-bend	377,8	414,4	-18,4	-21,2	-0,8	-0,7		
						-1,6		
$\boldsymbol{\nu_{12}}$ (A') OCoO s-str	797,8	891,1	-39,4	-44,1		0	-23	-27,9
						-44,1		
$\boldsymbol{\nu_{13}}$ (A") OCoO a-str	897,5	953,8	-35,1	-38,3		0	-14,3	-13,3
						-38,3		
$\boldsymbol{\nu_{14}}$ (A') O=O a-str	1331,3	1401,9	-74,5	-80,2		0	-21,4	-22,6
					-57	-59,2	-23,8	-24,5
						-59,3	-28,7	-29,3
					-65,8	-68	-29,9	-31,3
						-68	-31,1	-38,2
						-80,2	-36,2	-39,6
							-37,1	-40,8
							-37,7	-64,0
							-60,5	-64,5
							-67,7	-70,8
								-71,3
$\boldsymbol{\nu_{15}}$ (A') O=O s-str	1365,1	1449,7	-76,4	-83,1	-18,7	-22,7	-7	-9,6
					-9,4	-13,3		-9,9
						-82,9	-14,7	-16,7
						-22,8		-16,8
						-13,4	-36,8	-40,0
						0	-37,8	-40,8
							-38,6	-41,7
							-43,2	-49,8
							-45,8	-51,4
							-51,0	-56,8
							-53,1	-58,7

a. Seuls les signaux des espèces qui ne contiennent pas $^{16}O_2$ ou $^{18}O_2$ sont répertoriés

valeurs absolues des fréquences calculées se trouvent en général sur-estimées de 5 à 10% par rapport aux fréquences observées. Cette différence pourrait être due à la non-prise en considération de l'anharmonicité ou à des effets environnementaux non considérés lors du calcul. Cependant, nous nous intéressons essentiellement à la reproduction des décalages isotopiques peu sensibles au formalisme harmonique. Les décalages isotopiques $^{16}O_2/^{18}O_2$ sont en accord avec les attributions des quatre bandes de basses fréquences, comme un mouvement de "balancement"

(*wagging*) du groupe OCoO, ainsi que les modes de déformation et d'élongation pour le groupe Co − OO. Les deux modes antisymétrique et symétrique du dioxyde de cobalt, proches de 900 et 800 cm^{-1} sont qualitativement bien reproduits par le calcul, ainsi que l'étendue du couplage entre les deux Co=O, qui se reflète dans le bon accord avec les résultats expérimentaux de l'isotope $^{16}OCo^{18}O$. Le couplage calculé entre Co = O et la vibration de superoxyde étant très faible, ceci explique l'absence de signaux supplémentaires dans cette région pour, par exemple, O = Co = $O(^{18}O_2)_2$ ou ^{18}O = Co = $^{18}O(O_2)_2$.

Finalement, il est intéressant de comparer CoO_6 aux autres espèces similaires rapportées dans la littérature, telles que CrO_6 [108,115] et CuO_6 [109]. A cet égard, la molécule CoO_6 observée dans ce travail est bien différente de CrO_6 et CuO_6 tant sur le plan structural qu'au plan de la coordination ou du degré d'oxydation (voir la Figure III.8).

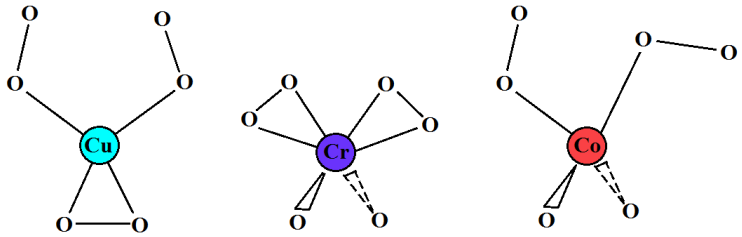


Figure III.8 – Structures de MO_6 pour M = Cu, Cr et Co

III.4 Structure électronique : BS-UDFT, $\left\langle \widehat{S^2} \right\rangle$ et NOON

Comme le témoigne la littérature scientifique[23], la description d'un composé à caractère multiréférence est un défi pour la théorie de la fonctionnelle de la densité car la DFT est, somme toute, une méthode monodéterminantale. Comme nous l'avons largement développé en détail dans le chapitre 2, la DFT, dans son formalisme non-contraint à symétrie brisée, BS-UDFT, est tout de même capable de prendre en compte la corrélation gauche-droite, mais d'une manière incontrôlée.

Le composé diperoxo du dioxyde de cobalt, CoO_6, dans sa structure de l'état fondamental ($\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$ - CT - ^{2}A) est un composé pour lequel la corrélation

statique est non négligeable. C'est pourquoi nous préférons utiliser le symbole $^{(2)}$A pour désigner un état "doublet" que ^{2}A : $m_s = \frac{1}{2}$ dans le premier cas et $s = \frac{1}{2}$ dans le second. Nous allons à présent résumer trois aspects importants de notre démarche pour décrire l'état $^{(2)}$A.

1. *Procédure BS-UDFT* : après avoir constaté la présence d'une fonction d'onde contaminée pour "2S+1 = 2", nous avons stabilisé la fonction d'onde SCF-KS en utilisant le mot-clé "stable=opt" afin d'obtenir l'état "doublet" de plus basse énergie.
2. *Contamination de spin* : la valeur de spin, $\langle \boldsymbol{S^2} \rangle = \mathbf{2,60}$, comprise entre la valeur attendue pour un état doublet pur ($\langle \boldsymbol{S^2} \rangle = \mathbf{0,75}$) et un état quadruplet pur ($\langle \boldsymbol{S^2} \rangle = \mathbf{3,75}$), indique clairement que l'état quadruplet est l'état contaminant dominant.
3. *NOON* : la fonction d'onde obtenue dans le formalisme BS − UDFT, $^{(2)}\boldsymbol{A}$, contient 34 orbitales doublement occupées et sept orbitales à occupations partielles dont une comme SOMO.

Tableau III.7 – Les OM du complexe $(CoO_2)(O_2)_2$ dans son état fondamental $^{(2)}\boldsymbol{A}$

OM	Occupation	Type	Couple	Indice de liaison
1 - 34	2,00			
35	1,84	Nat. Orb.	35 - 41	0,84
41	0,16	"		
36	1,66	"	36 - 40	0,66
40	0,34	"		
37	1,19	"	37 - 39	0,19
39	0,81	"		
38	1,00	SOMO		0

La fonction d'onde contaminée est donc composée de quatre états électroniques purs :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Psi^S_{BS}}(^{(2)}\boldsymbol{A}, \boldsymbol{M_S} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}) &= \boldsymbol{a_D}\boldsymbol{\Psi^D}(^{\mathbf{2}}\boldsymbol{A}, \boldsymbol{S} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}) \\ &+ \boldsymbol{a_Q}\boldsymbol{\Psi^Q}(^{\mathbf{4}}\boldsymbol{A}, \boldsymbol{S} = \frac{\mathbf{3}}{\mathbf{2}}) \\ &+ \boldsymbol{a_S}\boldsymbol{\Psi^S}(^{\mathbf{6}}\boldsymbol{A}, \boldsymbol{S} = \frac{\mathbf{5}}{\mathbf{2}}) \\ &+ \boldsymbol{a_O}\boldsymbol{\Psi^O}(^{\mathbf{8}}\boldsymbol{A}, \boldsymbol{S} = \frac{\mathbf{7}}{\mathbf{2}}) \end{aligned} \qquad \text{(III.1)}$$

Comme pour l'un des trois couples d'orbitales naturelles, (37 - 39) l'indice de liaison est petit, nous pouvons en déduire que la fonction d'onde doublet pure serait beaucoup plus contaminée par l'état quartet pur que par les deux autres états de hauts spin. Ceci est en accord avec l'analyse de la contamination de spin (voir l'item précédent).

$$\Psi^{S}_{BS}({}^{(2)}A, M_S = \frac{1}{2}) \approx a_D \Psi^{D}({}^{2}A, S = \frac{1}{2}) + a_Q \Psi^{Q}({}^{4}A, S = \frac{3}{2}) \quad \text{(III.2)}$$

III.5 Liaison chimique : analyses topologiques

Le laplacien de la densité électronique (2D) et les domaines de localisation ELF (3D) sont illustrés sur la Figure III.9 pour le composé $\eta^1 - \eta^1$ - CT - ${}^{(2)}$A. La topologie de la densité de charge (Figure III.9-a) combinée au graphe

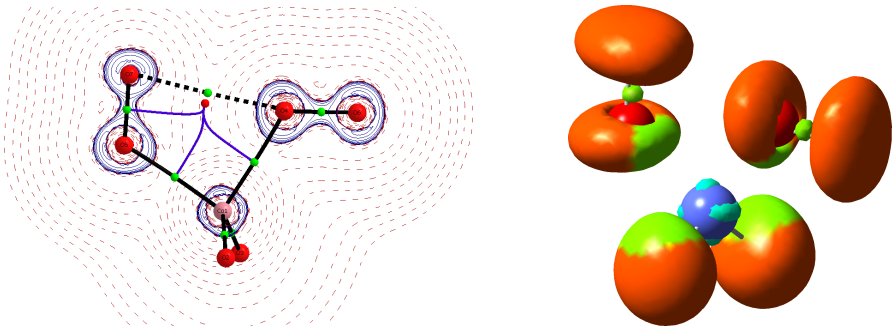


Figure III.9 – (a) Laplacien de la densité de charge (b) Domaines de localisation ELF

moléculaire montre clairement que :

- Il n'y a pas de liaison entre les deux oxygènes de sous-unité OCoO. En revanche la présence d'un point critique de liaison sur chacun des deux couple CoO fournit la condition nécessaire et suffisante pour confirmer les deux liaisons chimiques O = Co = O.
- Les deux molécules d'oxygène coordinées en mode $\eta^1 - \eta^1$ - CT au centre métallique sont en interaction entre elles, ainsi que le montre la présence d'un point critique du type "ring", très proche du BCP. Il s'agit bien d'une situation particulière présentant une instabilité topologique : une perturbation externe pourrait entraîner la rupture de la liaison (O) = O $\cdots$ O = (O).

– Le laplacien des trois liaisons intermoléculaires étant positif, nous les considérons comme “closed-shell interactions”. Alors que nous observons des laplaciens négatifs pour chacune des deux molécules O = O.

Les domaines de localisation obtenus en utilisant la fonction ELF comme fonction locale (Figure III.9-b) nous confirment l'analyse de QTAIM.

– En effet, nous n'avons pas de liaison entre les deux oxygènes de sous-unité OCoO.
– Les zones coloriées en vert représentent les bassins disynaptiques, qui indiquent que les deux atomes engagés sont chimiquement liés.
– Les basins de valences monosynaptiques sont visibles pour chaque atome d'oxygène.

III.6 Conclusion

Dans ce travail, nous avons apporté de nouvelles données expérimentales et théorique sur la complexation des molécules de dioxygène par OCoO pour former le produit CoO_6, isolé dans les matrices d'Argon et de Néon. Les données expérimentales sont obtenues par spectroscopie d'absorption IR, avec l'observation de huit bandes fondamentales. L'analyse vibrationnelle basée sur les effets isotopiques révèle, sans ambiguïté, une structure non-symétrique avec des atomes d'oxygène non-équivalents dans la molécule de CoO_6, bien décrite comme $OCoO(\eta^1 - O_2)_2$.

Les calculs théoriques ont été conduits en utilisant la fonctionnelle M06L dans le formalisme BS-UDFT pour déterminer la structure électronique et géométrique. L'état fondamental, prévu, est un état doublet à couche ouverte avec une structure géométrique de symétrie $\boldsymbol{C_s}$, avec deux groupes superoxo légèrement non-équivalents dans une configuration Cis-Trans. Les états quadruplets sont calculés plus hauts en énergie et les états sextuplés sont trouvés non-liants par rapport à $OCoO(O_2) + O_2$. Ce modèle est utilisé pour prévoir et reproduire correctement les propriétés spectroscopiques observées expérimentalement. Les calculs basés sur la DFT sont, en effet, utilisés pour déterminer une proposition réaliste du chemin réactionnel. La réaction de complexation de $OCoO + O_2$ trouvée produite spontanément à 9 K dans le noir est calculée sans aucune barrière énergétique. L'énergie de liaison du produit final $\boldsymbol{\eta^1 - \eta^1}$ - CT - $^{(2)}$A est de 30

kJ/mol par rapport aux réactifs $OCoO(O_2) + O_2$.

Troisième partie

Réactivité de Titane avec N_2O

Chapitre I

Problématique

Sommaire

I.1 Introduction 85
I.2 Protocole expérimental 89
I.3 Résultats bruts 89

I.1 Introduction

Le rôle du protoxyde d'azote dans l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique et en tant que gaz à effet de serre a suscité un grand intérêt dans l'étude de sa décomposition, notamment par l'utilisation d'activateurs de métaux de transition. Les progrès récents dans notre compréhension des mécanismes réactionnels conduisant à la réduction de N_2O par des centres métalliques ont donné des idées intéressantes sur la structure et les propriétés des composés d'addition de M : N_2O et de produits intermédiaires dérivés. Ces idées sont susceptibles d'éclairer les efforts pour concevoir des catalyseurs plus efficaces pour l'assainissement de N_2O.[116–123]

Durant la dernière décennie, plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été effectués à l'échelle moléculaire afin d'expliquer la réduction de N_2O lors de son interaction avec une surface métallique, considérée comme une étape importante dans le processus catalytique ou du dénitrification biologique.[124,125]

Quelques observations générales sur les propriétés de N_2O en tant que ligand nous permettront de mieux comprendre son interaction avec un centre métallique.

Les distances inter-atomiques bien différentes (R(NN) = 1, 129 et R(NO) = 1, 184 Å) et faible moment dipolaire ($\mu = 0, 161$D) sont consistants avec les deux formes résonantes présentées sur Figure I.1.

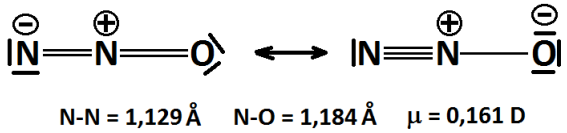


Figure I.1 – N_2O : Les formes résonantes majoritaires.

Les paires d'orbitales moléculaires dégénérées HOMO et LUMO de la molécule N_2O ($\boldsymbol{C_{\infty v}}$: $\mathbf{1\sigma^2\ 2\sigma^2\ 3\sigma^2\ 4\sigma^2\ 5\sigma^2\ 6\sigma^2\ 1\pi^4\ 7\sigma^2\ 2\pi^4\ 3\pi^0}$) sont représentées sur la Figure I.2.

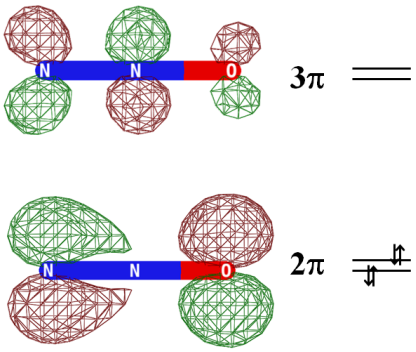


Figure I.2 – Les orbitales frontières (dégénérées) de N_2O.

Nous constatons que les orbitales HOMO 2π ont un caractère antiliant entre le couple (N,O) et liant entre N et N. Quant aux premières orbitales moléculaires non-occupées 3π, elles sont totalement antiliantes. La molécule N_2O est par conséquent un ligand pauvre envers les métaux de transition : faible $\boldsymbol{\sigma}$ donneur et $\boldsymbol{\pi}$ accepteur. Bien que la molécule N_2O soit thermodynamiquement un oxydant puissant, elle est cependant récalcitrante cinétiquement vis-à-vis de sa réduction.

Dans une étude théorique réalisée au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVQZ sur l'affinité électronique de N_2O, Eugene S. Kryachko *et al.*[126] ont démontré que l'addition d'un électron sur N_2O ($X\ ^1\Sigma^+$) conduit d'abord à un anion lié de géométrie coudée mais non-cyclique ($^2A'$) situé à 25 kJ/mol au-dessus de la molécule neutre. La cyclisation de l'anion se produit ensuite avec une barrière énergétique de 25 kJ/mol , aboutissant à la structure $^2A_1$ placée à présent, au plus, 3 kJ / mol

au-dessus du composé neutre. Finalement, l'espèce anionique cyclique constitue un complexe faible entre N_2 et O^- caractérisée par une énergie de liaison de seulement 16 kJ/mol (voir Figure I.3).

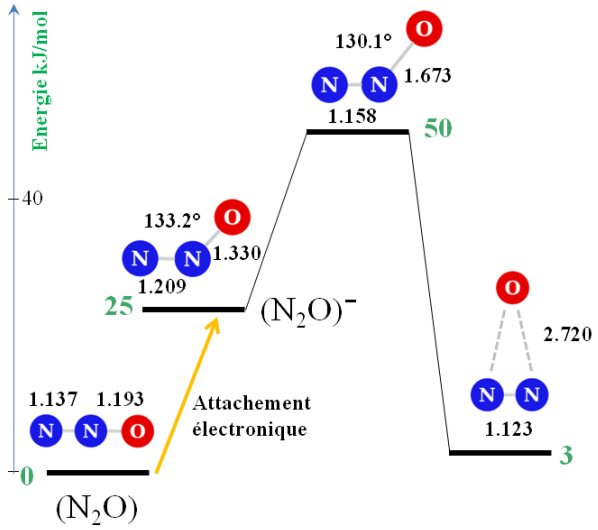


Figure I.3 – Le profil d'énergie potentielle de l'ionisation dissociative de NNO calculé au niveau QCISD(T)/Aug-cc-pVDZ . Les longueurs des liaisons sont exprimées en Å et les angles en degrés

Ce mécanisme dissociatif de N_2O pourrait jouer un rôle important dans la prédétermination des mécanismes réactionnels des produits formés par la réaction entre un métal et N_2O.

Il est à noter que la réaction d'oxydation entre un métal de transition et N_2O produisant l'oxyde métallique et N_2 est bien exothermique à cause du fait que l'énergie de liaison des oxydes métalliques est bien plus élevée que celle de $N-O$ dans N_2O. Malgré cette exothermicité, comme le montrent plusieurs travaux, la réaction $M + N_2O = MO + N_2$ est une réaction extrêmement lente et très inefficace.[127] Nous résumons ici les deux modèles avancées pour expliquer la présence d'une barrière énergétique.

- La première explication avancée sur l'inefficacité cinétique de la réaction $M-N_2O$ était basée sur le modèle d'abstraction d'oxygène : transfert d'oxygène conduisant à la formation de MO.[128] A l'exception de Cr et Cu, les métaux de transition sont de configuration $\mathbf{3d^n4s^2}$, bien différente de leurs oxydes ($\mathbf{3d^{n+1}4s^1}$). Le croisement entre deux surfaces de potentiel issues de $\mathbf{3d^n4s^2}$ et $\mathbf{3d^{n+1}4s^1}$ expliquerait donc l'existence de barrière énergétique

à la réaction $M + N_2O = MO + N_2$. L'importance de la barrière énergétique prédite par ce modèle ne correspondait cependant pas à l'énergie d'excitation $\mathbf{3}\boldsymbol{d}^{\boldsymbol{n}}\mathbf{4}\boldsymbol{s}^{\mathbf{2}} \rightarrow \mathbf{3}\boldsymbol{d}^{\boldsymbol{n+1}}\mathbf{4}\boldsymbol{s}^{\mathbf{1}}$.[129]

- Le second modèle considère la réaction $M + N_2O = MO + N_2$ comme un processus de transfert d'électron du centre métallique vers la LUMO de N_2O qui conduit à la déformation angulaire de $N - N - O$ et donc à l'affaiblissement de la liaison $N - O$. Selon ce modèle, la barrière énergétique à la réaction $M + N_2O = MO + N_2$ est proportionnelle à l'énergie d'ionisation du métal. Ceci pourrait expliquer la tendance observée expérimentalement : $\boldsymbol{k}(\boldsymbol{Sc}) > \boldsymbol{k}(\boldsymbol{Ti}) > \boldsymbol{k}(\boldsymbol{V})$.[129] Malgré le succès de ce modèle dans le cas des premiers métaux de transition, il a été observé que l'explication fournie par ce modèle pour les réactions $M + N_2O$ où M = Fe et Mn n'est pas en accord avec les prédictions expérimentales.[130]

La quasi-dégénérescence des sous-couches $\mathbf{4}\boldsymbol{s}$ et $\mathbf{3}\boldsymbol{d}$ conduisant à des états électroniques très proches les uns des autres joue un rôle très important dans la description énergétique et électronique de la réaction M + Ligand. La non-prise en compte de cette corrélation électronique est souvent à l'origine des incohérences de nos modèles théoriques.

Deux publications récentes sur les réactions $Ti + N_2O$ et $TiO + N_2$ piégés dans les matrices d'Ar[131] et Ne[132] ont insisté sur l'insertion directe et sans barrière de Ti dans N_2O, en contradiction manifeste avec les résultats expérimentaux en phase gaz.[127] En effet, Honma *et al.*[127] ont démontré que la réactivité de Ti atomique avec N_2O est dépendante de l'état électronique de Ti : Ti réagit efficacement, au sens cinétique du terme, avec N_2O uniquement quand il est dans sont état électronique excité Ti(a^5F). Autrement dit, la réaction Ti($a^{\mathbf{3}}F$) + N_2O ne se produit pas. Ce désaccord jette un doute sur la validité de la technique d'isolation en matrice de gaz rare pour l'étude des réactions M + Ligand.

Dans le cadre d'une étude consacrée à la réactivité de la molécule diatomique Ti_2 par rapport à N_2O dans la matrice de néon, nous avons été amenés à réexaminer la réaction entre Ti atomique et N_2O.

Nos objectifs sont double :

- Expliquer l'origine du désaccord entre les données provenant des deux techniques expérimentales.
- Proposer un modèle théorique fiable afin de décrire la structure électronique

et autres propriétés spectroscopiques le long de chemin réactionnel.

I.2 Protocole expérimental

Le gaz matriciel (mélange $\boldsymbol{Ne/N_2O}$ à une concentration de N_2O donnée) est préparé à partir de Néon (*Air Liquide*) de pureté $\geq$ 99,9995% et de protoxyde d'azote "*Alfa Gaz*" d'une pureté de $\mathbf{99,995\%}$. Pour les isotopes, nous avons utilisé du protoxyde d'azote 14-15 ($^{15}N^{14}NO$ *Cambridge Isotope Laboratories*) et le protoxyde d'azote 15-15 ($^{15}N^{15}NO$ *Campro Scientific Gmbh*). Les deux gaz sont d'une pureté de 98%. Des tests préliminaires ont été faits avec le diazote ($^{14}N_2$ (*Air Liquide*, 99,998%) et $^{15}N_2$ (*Isotec*, 99,0%)).

Une fois le mélange gazeux préparé, nous pouvons faire le dépôt et les échantillons sont formés de la façon suivante :

- La vapeur du métal est obtenue par évaporation thermique.
- Un filament de molybdène recouvert de titane métallique (*Goodfellow*, 85% Ti) est chauffé jusqu'à $\mathbf{1500}$°C.
- La quantité de vapeur émise est par la suite contrôlée par la microbalance, comme expliqué au chapitre B-I dans le but de maintenir la concentration du métal constante.
- Cette vapeur métallique est ensuite déposée en parallèle avec le gaz matriciel sur un miroir en cuivre à 3 K, une température suffisamment basse pour que le néon soit condensé.
- La concentration du métal varie entre 18 et 28 Hz (en terme de fréquence de vibration de la microbalance) et celle du ligand est de 500 ppm (correspondant à $[N_2O]/[Ne] = 1/2000$) dans la majorité des manipulations.

Un premier spectre est enregistré après 20 min de dépôt pour s'assurer si l'échantillon est de qualité acceptable. Si oui, le dépôt est ensuite poursuivi pendant une durée de 90 min. La face choisie pour le dépôt est ensuite tournée vers le spectromètre IR pour enregistrer le spectre final.

I.3 Résultats bruts

Le spectre IR enregistré contient une multitude de bandes de vibration rendant le dépouillement complexe. Des manipulations préliminaires avec un dépôt de Ti

seul ou de N_2O seul ont été faites afin de pouvoir éliminer des bandes relatives aux espèces autres que celles issues de la réaction $Ti + N_2O$.

Dépôt sans Métal (N_2O seul) : D'après le spectre IR, en accord avec une étude précédente réalisée en matrice de néon[133], le monomère de N_2O est caractérisé par les bandes d'absorption très intenses à 2224 et 1285 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux modes d'élongation $N-N$ et $N-N-O$. Des bandes moins intenses aux alentours de 591 cm^{-1} sont également attribuées au mode de la déformation $\boldsymbol{\delta_{NNO}}$ (voir Figure I.4).

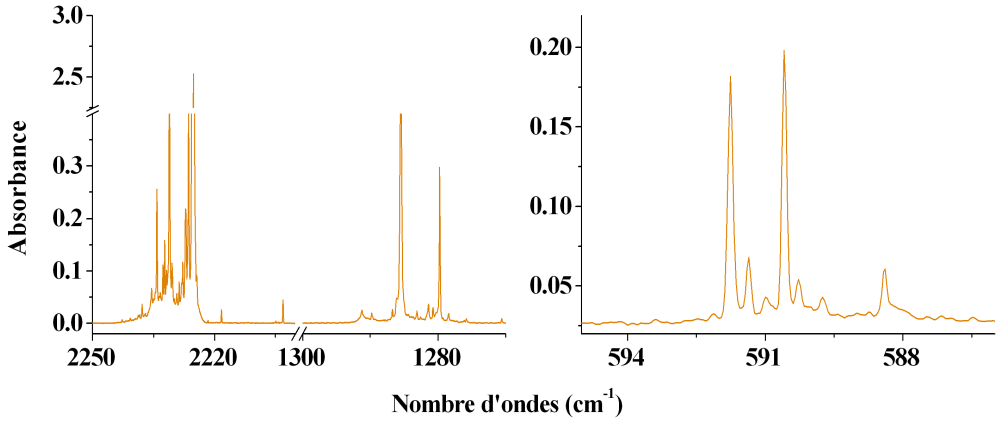


Figure I.4 – Les bandes caractéristiques du monomère de N_2O

Dépôt sans Ligand (Ti seul) : Le spectre IR montré sur la Figure I.5 révèle l'apparition des bandes de transition (vibronique) de Ti_2 au-dessus de 4000 cm^{-1}.

Nous observons également des bandes dans la région 760-800 cm^{-1} qui ont été attribuées dans la littérature au composé Ti_2N_2.[134] La présence de ce dernièr dans nos expériences est due à l'interaction entre Ti_2 et le N_2 résiduel (impureté).

La Figure I.6 présente le spectre enregistré entre 710 et 2300 cm^{-1} qui correspond à un dépôt de Ti seul sans N_2O et montre la présence de plusieurs bandes issues de la réaction entre Ti et les impuretés présentes à l'état de trace dans nos expériences (O_2, N_2, H_2O, H_2, CH_4). L'attribution précise de ces bandes ne fait pas partie de ce travail de thèse, mais leur connaissance nous servira à faciliter le dépouillement de nos spectres et à bien cerner les bandes réellement issues de la réaction entre le titane et le protoxyde d'azote.

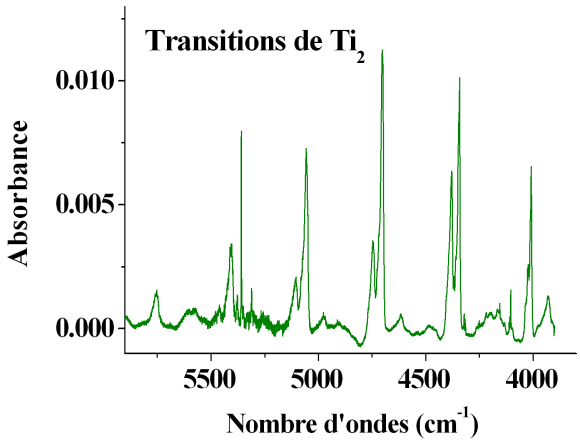


Figure I.5 – Les transitions vibroniques caractéristiques de Ti_2

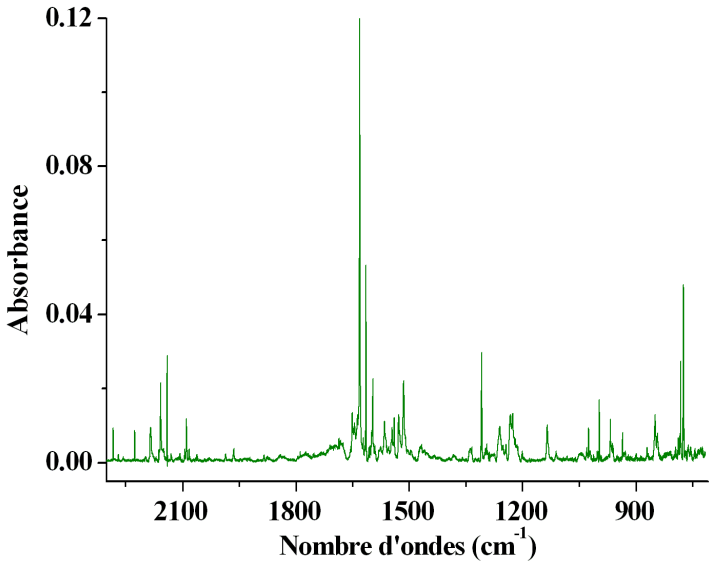


Figure I.6 – Les bandes de vibrations des produits de réaction entre le Ti et les impuretés présentes en matrice

Spectre IR issu du mélange $Ti + N_2O$ **:** Après l'enregistrement du spectre IR, nous procédons à l'étude de l'effet de recuit et de la photochimie sur les bandes observées afin de trouver une corrélation entre les bandes. Il faut noter que ces bandes ne sont pas observées dans les dépôts préliminaires sans ligand et sans métal. N'ayant aucune idée sur les longueurs d'onde à utiliser pour franchir certaines barrières énergétiques, nous avons essayé une large gamme de filtre couvrant la gamme de l'UV jusqu'au proche IR. Par conséquent, nous avons pu corréler certaines bandes entre elles, et leur attribution à une espèce donnée sera

détaillée dans les chapitres suivants. Le comportement de chaque ensemble de bandes corrélées sous l'effet de recuit et de la photochimie est regroupé dans le Tableau I.1. Ces bandes sont attribuées principalement soit à des produits de réaction entre un seul atome de Ti et N_2O soit à des produits de réaction entre Ti_2 et N_2O. Dans les chapitres suivants, nous allons discuter des résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie d'absorption infrarouge et des résultats théoriques obtenus par la DFT sur les propriétés énergétiques et géométriques ainsi que la nature des liaisons entre le métal et le ligand.

Tableau I.1 – Tableau récapitulatif de spectres IR enregistrés en matrice de néon. Les effets de recuit et d'irradiation dans le domaine spectral UV – proche IR sont également reportés.

Bandes	Après dépôt	Recuit	Longueurs d'onde (nm)					
			Si (1800-1100)	830-720	632	514	405	365
211,7 263,9 755,2 2123,4 4183,0	Non-observées	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓
349,7 713,4 779,4 890,3 945,0	Très faible	→	→	↑	→	↑	↑	↑
582,7 1277,0 2221,0	Intense	↑	→	↓	→	↓	↓	↓
972,7 1699,9 3380,3	Non-observées	↑	↑	↑	↑	↓ peu	→	↑ puis ↓
177,2 185,5 982-978 2249,8-2246,9	Faible	→	↓	↑	↓	↑	↑	↑ puis ↓

Chapitre II

Produits de la réaction 1 :1 (Ti + N_2O)

Sommaire

II.1 Étude expérimentale 94

II.1.1 Effet de concentration et de recuit 95

II.1.2 Effet isotopique 97

II.1.3 Effet de la photochimie 100

II.1.4 Le système $TiO/N_2/Ne$ 105

II.1.5 Conclusion 106

II.2 Étude théorique 106

II.2.1 Étude *ab initio* 108

II.2.2 Étude DFT 111

II.2.3 Analyse vibrationnelle 116

II.2.4 Mécanisme réactionnel 117

II.3 Analyses topologique et orbitalaire de l'interaction Ti – N 119

II.3.1 Analyse AIM 120

II.3.2 Analyse ELF 121

II.3.3 Analyse NBO 123

Stirling[135] a décrit le mécanisme réactionnel relatif à la réaction $Ti + N_2O \rightarrow TiO + N_2$, comme un processus de transfert d'un électron du centre métallique

vers la LUMO de N_2O. Ceci conduit à la déformation angulaire de la molécule N_2O. La liaison $N-O$ s'affaiblit et le système évolue vers la rupture de la liaison $N-O$ et la formation de TiO. Ce travail théorique, comme un autre travail récent combinant les résultats expérimentaux et théoriques,[131,132] montre une réactivité possible entre Ti avec N_2O, les deux réactifs étant dans leurs états électroniques fondamentaux, sans aucune barrière énergétique. Comme nous l'avons souligné, ce résultat est en total désaccord avec les données expérimentales bien établies en phase gazeuse.[127]

Nous nous sommes engagés, par conséquent, dans une étude détaillée de la réaction $Ti + N_2O$. Ce chapitre est dédié à l'étude expérimentale et théorique des propriétés énergétiques, structurales et topologiques des produits issus de la réaction entre un **seul** atome de titane et N_2O.

II.1 Étude expérimentale

Un dépôt de faible concentration en métal et en ligand a été fait afin de favoriser la formation des espèces de faible stœchiométrie. Plusieurs bandes sont observées dans la zone d'élongation $N-N$:

- une large bande à 2248 $\mathbf{cm^{-1}}$;
- une bande très intense à 2221 $\mathbf{cm^{-1}}$;
- une faible bande à 1699 $\mathbf{cm^{-1}}$.

Après dépôt, le rapport d'intensité intégrée de ces bandes est de l'ordre de $\mathbf{1/0,7/0,1}$, et ce quelque soit la concentration du dopant.

Ces principales bandes peuvent être corrélées à d'autres absorptions dans la région d'élongation $Ti-O$, observées directement après dépôt.

- une bande à 998 $\mathbf{cm^{-1}}$ correspondant à la fondamentale de diatomique TiO ;
- un triplet situé à environ 978 $\mathbf{cm^{-1}}$, trois fois plus intense que la bande de vibration de TiO.

Sous l'effet d'un recuit, un doublet proche de 1704 $\mathbf{cm^{-1}}$ apparaît. Celui-ci ne corrèle ni avec la bande à 1699 $\mathbf{cm^{-1}}$ ni avec le doublet observé à 2248 $\mathbf{cm^{-1}}$. Comme ces bandes n'apparaissent qu'après recuit, il est probable qu'elles soient des vibrations caractéristiques d'une espèce de type $Ti_n(N_2O)_m$ avec $\boldsymbol{n \geq 2}$ et $\boldsymbol{m \geq 2}$.

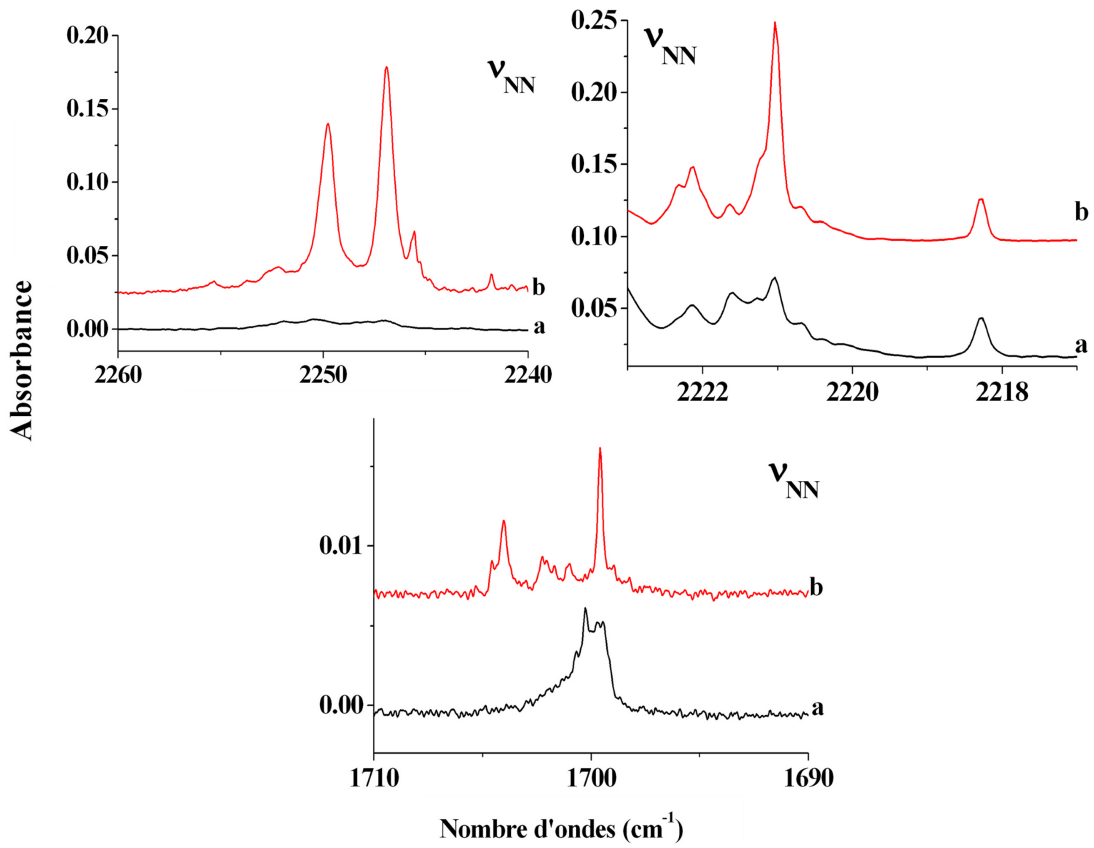


Figure II.1 – Principales vibrations NN observées après dépôt (a) et leur évolution après recuit à 11 K (b).

II.1.1 Effet de concentration et de recuit

Pour la bande détectée à 2221 cm^{-1}, d'ailleurs non observée dans les travaux précédents,[131,132] nous avons remarqué une augmentation importante de son intensité après un recuit à 10 K avec l'apparition d'un multiplet qui s'étend sur quelques cm^{-1} dont la composante la plus intense est située à 2221 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur (FWHM - Full Width at Half Maximum) de 0,1 cm^{-1}. Cette bande corrèle avec une deuxième très intense située à 1277 cm^{-1}

Dans les mêmes conditions de recuit, la bande large détectée à 1699 cm^{-1} devient plus fine et les bandes d'absorption vers 2248 cm^{-1} croissent légèrement et se décomposent en un doublet à 2249,8 et 2246,9 cm^{-1}. Le comportement de ces bandes corrèle avec un principal triplet à 979,9, 979,4 et 978,3 cm^{-1} (avec un FWHM de 0.09 cm^{-1} pour chaque composante). Ce triplet est accompagné de quatre satellites avec la même structure de triplet, dont deux satellites sont plus

hauts en fréquence et deux autres plus bas. Ces satellites peuvent nous renseigner sur le nombre de Ti impliqué dans cette vibration à partir de sa structure isotopique et le rapport des intensités entre les isotopes. Le ^{48}Ti a une abondance naturelle proche de celles de ses isotopes :^{46}Ti,^{47} Ti,^{49} Ti et ^{50}Ti dont le rapport d'intensité attendu pour un seul Ti est de 0.112/0.101/1/0.073/0.070 respectivement pour ^{46}Ti/^{47}Ti/^{48}Ti/^{49}Ti/^{50}Ti. Le calcul des intensités intégrées de ces satellites par rapport à la bande principale, nous donne un rapport d'intensité de 0.115/0.105/1/0.074/0.074 très proche du rapport d'abondance des isotopes naturels.

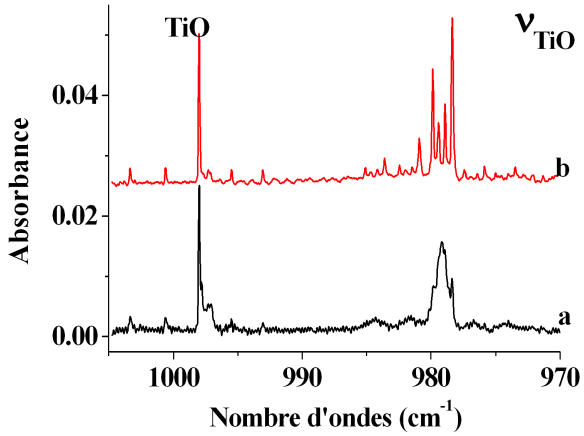


Figure II.2 – La vibration TiO observée : a) Après dépôt, b) Après recuit à 11 K.

D'autres bandes faibles dans le domaine du proche infrarouge et de l'IR lointain peuvent être corrélées avec les bandes de vibrations à 2248 et 978 cm^{-1}. Plus précisément, dans la région de l'infrarouge lointain, une seule transition caractérisée par un doublet à 185,4 et 177,4 cm^{-1} est identifiée. Celle-ci corrèle avec un autre doublet à 2432,7 - 2429,7 cm^{-1}, qui correspond à la combinaison du doublet 2249,8 - 2246,9 cm^{-1} et 185,4 - 177,4 cm^{-1}. Dans la région de proche infrarouge, il est à noter qu'un doublet à 4433,2 - 4425,6 cm^{-1}, comme une cinquième bande, est remarquable par sa forte intensité et par sa position. Le coefficient d'anharmonicité déduit est de -33 cm^{-1} au lieu de -14,46 cm^{-1} pour une bande de vibration de la diatomique N_2.

II.1.2 Effet isotopique

L'étude des substitutions isotopiques est une étape cruciale pour la détermination des atomes impliqués dans les bandes de vibration observées. La Tableau II.1 présente en détail toutes les fréquences de vibration observées, leur mode de vibration ainsi que les décalages isotopiques avec $^{14}N^{15}NO$ ou $^{15}N_2O$ par rapport aux fréquences des bandes observées pour $^{14}N_2O$.

Tableau II.1 – Les fréquences et les décalages isotopiques observées des trois espèces piégées dans la matrice de néon à 3 K.

Mode	Espèce 1 (vdW)			Espèce 2 (e-o)			Espèce 3 (s-o)		
	1414 [a]	1415	1515	1414	1415	1515	1414	1415	1515
ν_{TiN}	-	-	-	177.4	-1.6	-3.1	-	-	-
	-	-	-	185.4	-	-	-	-	-
δ_{NNO}	582.7	-13.3	-16.7	-	-	-	-	-	-
ν_{TiO}	-	-	-	978.35	0	0	980.1	0	-0.2
2 δ_{NNO}	1158.9	-	-	-	-	-	-		
ν_{NNO} sym.	1277.0	-4.7	-19.3	-	-	-	-	-	-
2 ν_{TiO}	-	-	-	1950.7	0	0	1952.0	0	-0,4
ν_{NN}	2221.0	-45.9	-69	2246.9	-36	-74.2	1699.4	-27.8	-56.4
	2249.8	-37,5							
$\nu_{NN} + \nu_{TiN}$	-	-	-	2429.7	-38,7	[b]	-		
				2432.7	-39,4		-	-	-
$2\nu_{NO}$	2547.7	-10,9	-39,4	-	-	-	-	-	-
$\nu_{NN} + \delta_{NNO}$	2789.4	-58,5	-85	-	-	-	-	-	-
$\nu_{NO} + \nu_{NN}$	3474.3	-48,3	-86,4	-	-	-	-	-	-
$2\nu_{NN}$	4412.0	-	-136	4425.6	-73,6	-142,9	3383.6	-55	-111,7
				4433.2	-76,2	-143,2			

a. 1414 relatif à $^{14}N^{14}NO$, 1415 à $^{14}N^{15}NO$ et 1515 à $^{15}N^{15}NO$

b. Chevauchement avec la bande de vibration de CO_2 présent à l'état de trace rend les mesures imprécises.

Nos constatations se résument de la manière suivante :

- La bande de vibration contenant un seul atome de Ti (978 cm^{-1}) ne bouge pas avec les isotopes $^{15}N^{14}NO/^{15}N_2O$. Comme cette bande se trouve dans la région attendue pour la diatomique TiO (998 cm^{-1}), nous l'assignions à la liaison $Ti - O$.
- Les bandes à 2221 et 1277 cm^{-1} se trouvent juste à côté des bandes de vibration de la molécule N_2O (à 2225,3 et 1285,5 cm^{-1}) se décalent de la même façon que ces dernières. Comparée aux modes de vibrations de N_2O (2225,3 cm^{-1} pour l'élongation $N - N$ et 1285,5 cm^{-1} pour l'élongation

symétrique de N − N et N − O), l'espèce caractérisée par les vibrations à 2221 et 1277 cm^{-1} pourrait être considérée comme une molécule ayant un groupement N_2O *perturbé*. Comme ces bandes ne sont pas observées dans les spectres de dépôt sans métal, nous pouvons considérer cette espèce comme un complexe de van der Waals formé entre la molécule de N_2O et Ti, et probablement de géométrie [Ti(η^1 − ONN)].

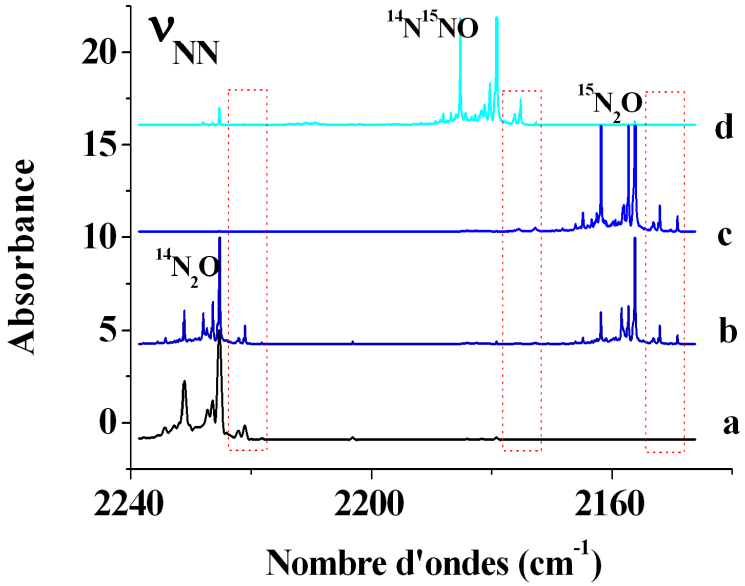


Figure II.3 – Différents effets isotopiques observés pour la vibration NN de l'espèce [Ti(η^1 − ONN)] : a) $^{14}N_2O$, b) $^{14}N_2O$ +^{15} N_2O, c) $^{15}N_2O$, d) $^{14}N^{15}NO$

- Les bandes de vibration à 2248 et 1699 cm^{-1} présentant un décalage isotopique représentent le mode d'élongation N − N.
- La bande à 2248 cm^{-1} se divise en deux bandes séparées d'environ 1,5 cm^{-1} sous l'effet de substitution isotopique $^{15}N^{14}NO$. Les deux vibrateurs $^{15}N^{14}N$ et $^{14}N^{15}N$ nous permettent de déduire que notre composé contient deux atomes d'azotes non-équivalents. La bande à 2248 cm^{-1} étant présente dans la région du mode d'élongation de la diatomique N_2 (à 2330 cm^{-1}) et qui corrèle avec une vibration TiO à 978 cm^{-1}, suggère que cette liaison N − N est coordinée en mode "*end-on*" à l'atome de Ti, donnant une espèce avec une structure [OTi(η^1 − NN)] que nous appelons l'espèce "end-on" (**e-o**). Cette espèce a été aussi identifiée par Zhou *et al.*[131,132]
- Avec l'isotope $^{15}N^{14}NO$, la bande à 1699 cm^{-1} ne donnant qu'une seule

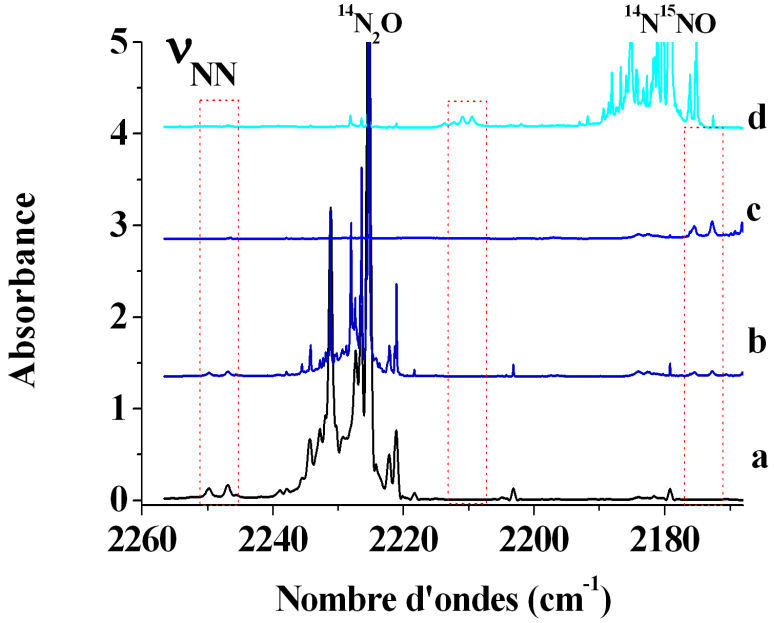


Figure II.4 – Différents effets isotopiques observés pour la vibration NN de l'espèce [OTi(η^1 – NN)] : a) $^{14}N_2O$, b) $^{14}N_2O$ +^{15} N_2O, c) $^{15}N_2O$, d) $^{14}N^{15}NO$

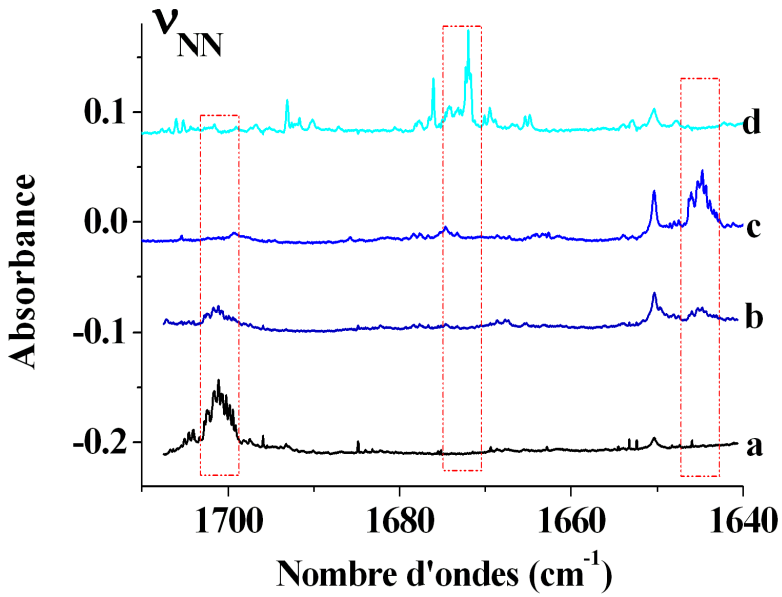


Figure II.5 – Différents effets isotopiques observés pour la vibration NN de l'espèce [OTi(η^2 – NN)] : a) $^{14}N_2O$, b) $^{14}N_2O$ +^{15} N_2O, c) $^{15}N_2O$, d) $^{14}N^{15}NO$

bande indique clairement l'indifférence de cette espèce vis-à-vis de deux isotopes $^{15}N^{14}NO$ et $^{14}N^{15}NO$. En accord avec le travail récent de Zhou *et al*,[132] nous avons attribué cette bande à une espèce dite "*side-on*" (**s-o**)

([OTi(η^2 − NN)]). Il faut cependant souligner que Zhou et collaborateurs n'avait pas identifié cette espèce dans leur première étude portée sur la réaction Ti + N_2O.[131] Ceci est bien évidemment en désaccord avec notre observation expérimentale de [OTi(η^2 − NN)].

L'origine du désaccord entre l'observation ou non-observation de certaines espèces revient à la technique d'évaporation du métal par l'ablation laser. Cette technique de sublimation du métal fournit suffisamment d'énergie pour exciter les atomes de Ti.[136]

II.1.3 Effet de la photochimie

L'amélioration de l'attribution des bandes observées aux espèces identifiées est basée sur la photo-conversion sélective. Après avoir testé différents filtres avec des bandes passantes dans différents domaine du visible, UV ou IR, nous avons pu sélectionner les longueurs d'ondes auxquelles notre échantillon est sensible. Le processus de conversion est suivi par une étude cinétique. Il s'agit de fractionner les irradiations de l'échantillon sur des intervalles courts de 30 s et d'enregistrer le spectre IR après chaque irradiation. La durée totale varie entre 8 et 150 min, en fonction de la conversion rapide ou non de l'espèce visée.

II.1.3.1 Conversion [Ti(η^1 − ONN)] (vdW) → [OTi(η^1 − NN)] (e-o)

La conversion de l'espèce vdW vers l'espèce e-o obtenue par la photochimie est schématisée sur la Figure II.6.

Le suivi de l'évolution du processus de conversion est fait par la mesure des surfaces des bandes de vibrations N − N (les bandes les plus intenses des deux espèces). L'évolution de la surface est représentée par $\boldsymbol{\Delta S(t) = S(0) - S(t)}$.

La Figure II.7 illustre l'effet d'irradiation à 514 et 405 nm. Une étape de recuit à 10 K précède généralement la photochimie afin de faire pousser l'espèce vdW ([Ti(η^1 − ONN)]). L'évolution de la surface de la bande de vibration N − N à 1699 $\mathbf{cm^{-1}}$ de l'espèce s-o est également suivie afin de s'assurer de la sélectivité des irradiations.

L'étude de l'évolution des surfaces des bandes de vibration N − N en fonction du temps de l'irradiation montre une corrélation entre les valeurs négatives de $\boldsymbol{\Delta S}$ de l'espèce vdW, qui signifie sa diminution, et les valeurs positives de l'espèce

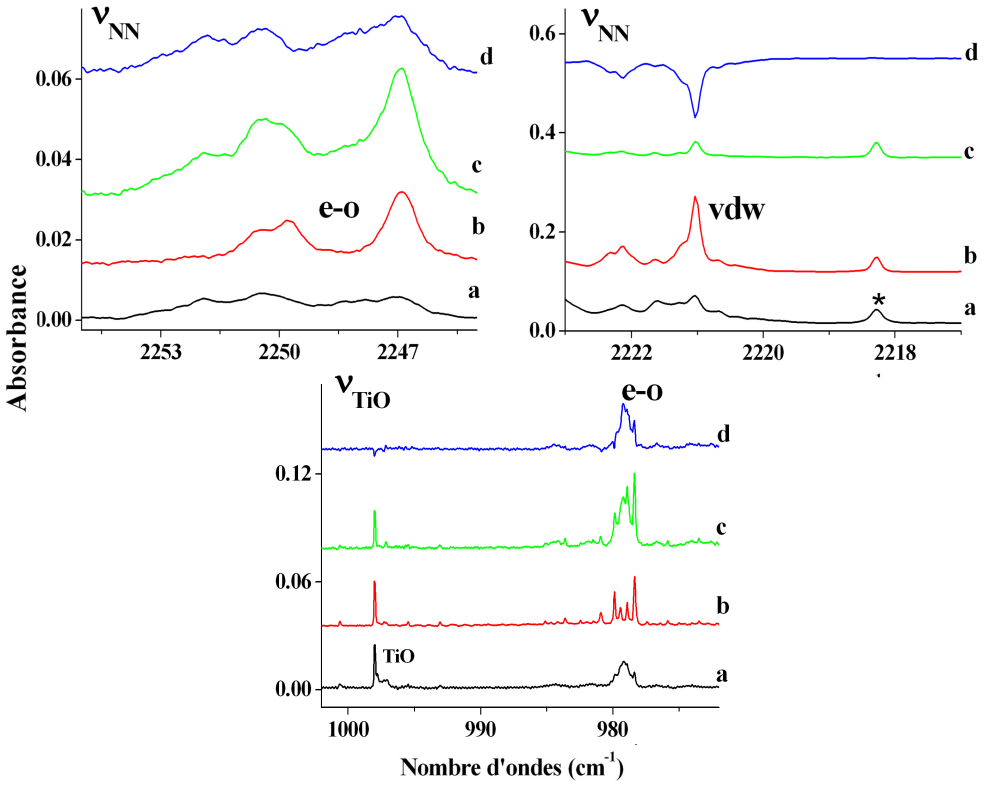


Figure II.6 – Évolution des bandes caractéristique des espèces [Ti(η^1 – ONN)] et [OTi(η^1 – NN)] : (a) après dépôt à 3 K , (b) après recuit à 10 K , (c) après irradiation et (d) la différence entre (c) et (b).

e-o qui croissent au cours du temps. Quant à l'espèce s-o, sa surface est quasiment constante tout au long du processus d'irradiation. Cependant, la longueur d'onde à 365 nm (Figure II.8) présente des différences significatives de comportement par rapport à 514 et 405 nm :

- La conversion est beaucoup plus rapide dans un temps caractéristique. L'inter-conversion de 50% de la quantité de l'espèce vdW a été faite en 8 s contre 15 min pour les irradiations dans le visible.
- Lorsque l'espèce vdW a totalement disparu (après environ 100 s d'irradiation), la $\boldsymbol{\Delta S}$ de l'espèce e-o commence à diminuer avec une intensité toujours constante de l'espèce s-o.

Ceci nous permet de conclure que l'espèce e-o est décomposée par la lumière UV, mais cette décomposition reste faible par rapport à la quantité formée lors de la conversion vdw $\rightarrow$ e-o. Cette décomposition est confirmée par la croissance de la bande de TiO libre située à 989 $\mathbf{cm^{-1}}$. Cependant aucune modification sur cette dernière n'est observée avec les autres longueurs d'onde (514 et 405 nm).

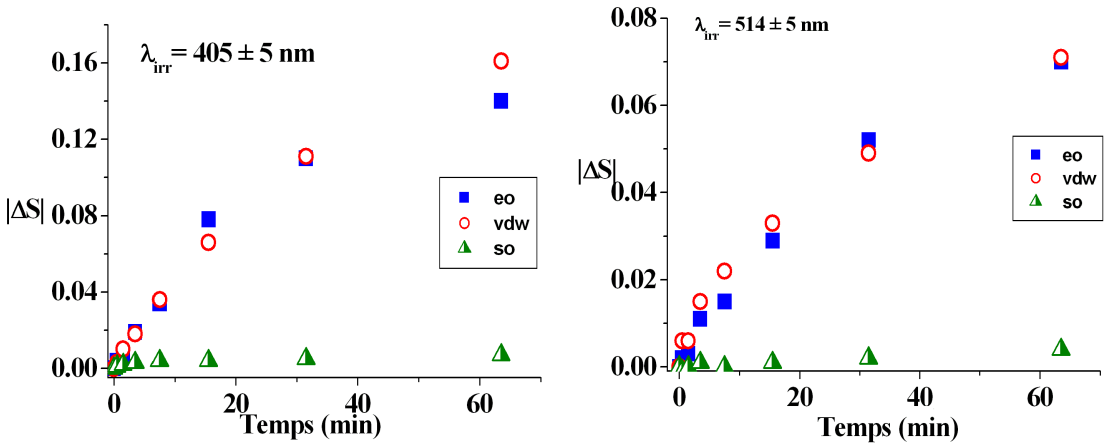


Figure II.7 – La cinétique du processus d'isomérisation. $\boldsymbol{\Delta S(t) < 0}$ est désigné par ◯, $\boldsymbol{\Delta S(t) > 0}$ par ■ et $\boldsymbol{\Delta S(t) = 0}$ par △.

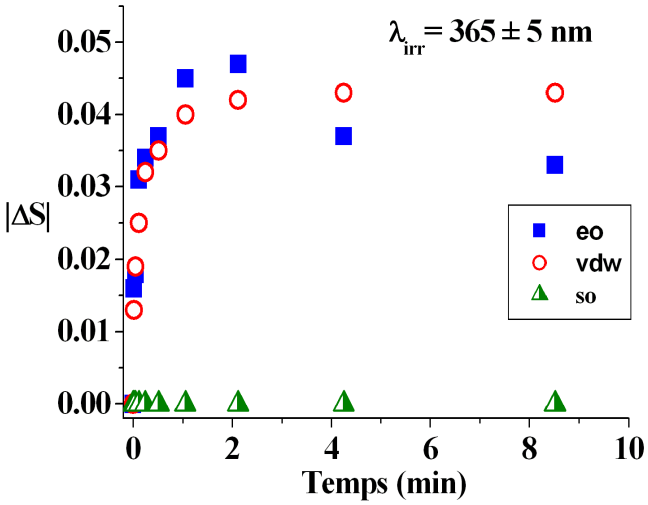


Figure II.8 – La cinétique du processus d'isomérisation. ◯ pour $\boldsymbol{\Delta S(t) < 0}$, ■ pour $\boldsymbol{\Delta S(t) > 0}$ et △ pour $\boldsymbol{\Delta S(t) = 0}$.

II.1.3.2 Conversion OTi(η^1 – NN)] (e-o) → [OTi(η^2 – NN)] (s-o)

Un effet d'irradiation à longue durée dans le domaine de 5500 - 7700 $\mathbf{cm^{-1}}$ (1800 - 1300 nm) a été observé sur les bandes de vibration de l'espèce s-o au détriment de la disparition de celles de l'espèce e-o. Avec cette photochimie nous avons attribué le mode d'élongation Ti – O de l'espèce [OTi(η^2 – NN)] situé à 980,1 $\mathbf{cm^{-1}}$.

La Figure II.9 illustre l'effet d'irradiation sur les modes d'élongation N – N et TiO des deux espèces.

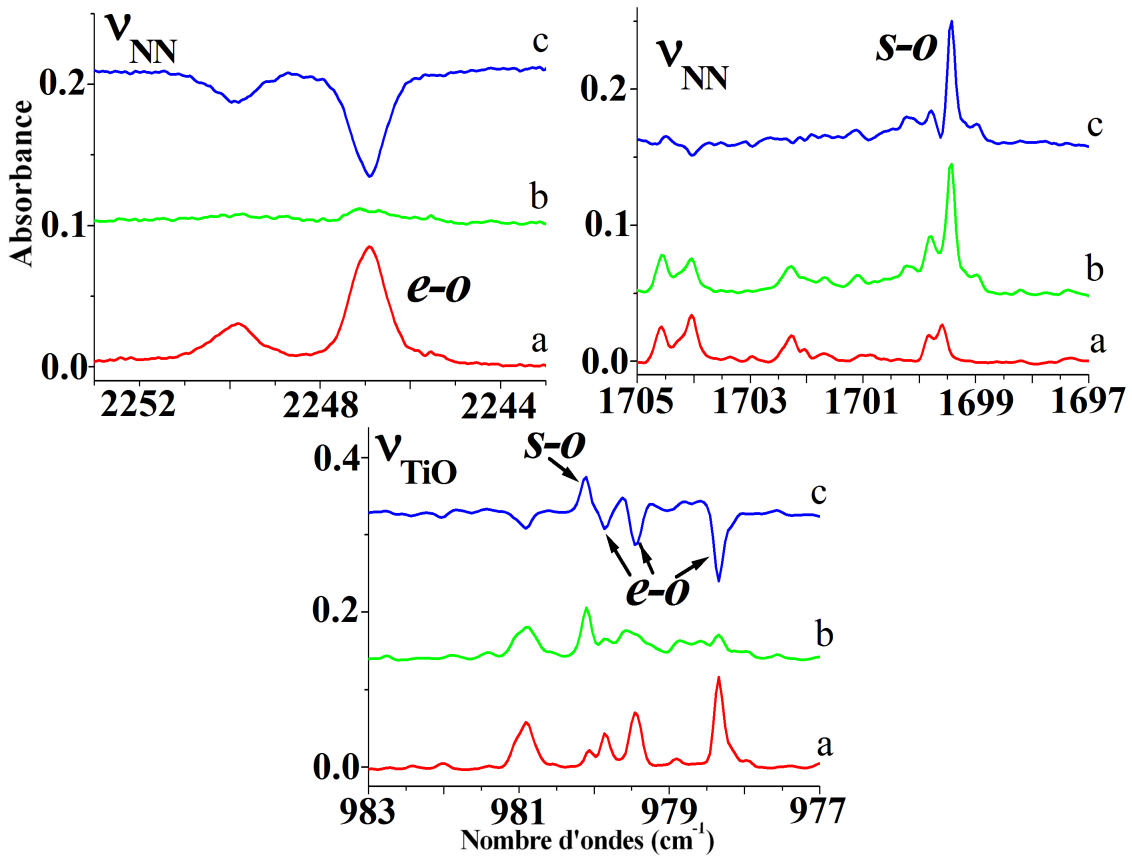


Figure II.9 – Évolution des bandes caractéristiques des espèces OTi(η^1-NN)] (e-o) et [OTi(η^2-NN)] (s-o) après dépôt à 3 K (a) , un recuit à 10 K (b) et après irradiation à 1800 - 1300 nm (c).

Comme précédemment, une étude cinétique a été effectuée sur l'évolution de la surface des bandes de vibration NN des deux espèces (e-o et s-o). L'évolution de la surface de l'espèce vdW est également suivie pour s'assurer de la sélectivité du processus photochimique. La réaction de conversion illustrée dans la Figure II.10 met clairement en évidence que la concentration de l'espèce vdW parfaitement inchangée après irradiation, tandis que celles des espèces e-o et s-o varient comme $\mathbf{2}\boldsymbol{\Delta S}(t)_{s-o} = -\boldsymbol{\Delta S}(t)_{e-o}$

Une autre longueur d'onde à 632 nm a également donné le même effet de photochimie entre les deux espèces, mais nous nous intéressons particulièrement à la longueur d'onde 1800 - 1100 nm car elle représente l'énergie minimale nécessaire pour transformer l'espèce e-o en s-o, ce qui nous aide à avoir une idée sur la barrière énergétique pour déterminer un éventuel mécanisme réactionnel.

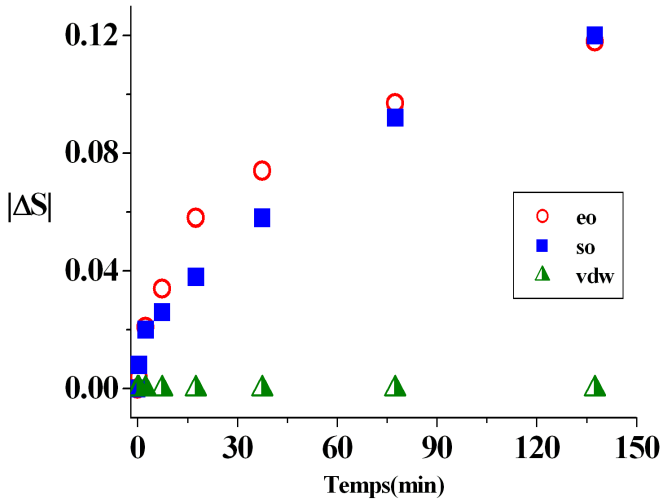


Figure II.10 – La cinétique du processus [OTi(η^1 – NN)] → [OTi(η^2 – NN)] . ◯ pour $\boldsymbol{\Delta S(t) < 0}$, ■ pour $\boldsymbol{\Delta S(t) > 0}$ et △ pour $\boldsymbol{\Delta S(t) = 0}$.

II.1.3.3 Irradiations dans le domaine intermédiaire 1000 - 700 nm

Il est important de noter que pendant le dépôt, qui dure environ 1 h, le filament Ti/Mo chauffé à ≈ 1800 K émet de l'énergie dans le proche infrarouge et l'échantillon est donc susceptible d'y être sensible. Dans le but de confirmer l'effet de cette *irradiation indirecte*, nous avons volontairement envoyé la même énergie vers l'échantillon en utilisant un filtre avec une bande passante située entre 700 et 1000 nm. Nos observations peuvent être résumées en deux points :

- L'intensité des bandes de l'espèce vdW décroit tandis que celle des espèces e-o et s-o croît légèrement.
- L'intensité de la bande de la diatomique TiO croit légèrement.

En effet, nous pouvons conclure que le complexe vdW est sensible aux rayonnement dans le très proche infrarouge et que la présence des espèces e-o, s-o et TiO juste après dépôt est due à une photo-conversion vdW → e-o, et vdW → s-o provoquée par les irradiation "indirectes" du filament lors de la vaporisation du métal.

1. Une irradiation dans le domaine 1000 - 700 nm engendre la rupture de la liaison N – O, conduisant à la formation de deux espèces diatomiques : TiO et N_2.

2. L'interaction entre ces deux molécules diatomiques donne naissance aux deux composés : [OTi(η^1 – NN)] (e-o) et [OTi(η^2 – NN)](s-o).

Par conséquence, nous estimons que la valeur minimale de la barrière énergétique qui permet de passer du complexe vdW à l'espèce e-o est de l'ordre de 29 kcal/mol (équivalent à 1000 nm).

II.1.4 Le système $TiO/N_2/Ne$

Dans le but d'étudier de plus près la réaction entre TiO et N_2, voie principale de la formation des espèces e-o et s-o, nous avons préparé un échantillon, dans exactement les mêmes conditions qu'auparavant, tout en remplaçant le Ti par une poudre de TiO et le ligand N_2O par N_2. Les spectres observés après dépôt ainsi que leur évolution après recuit ont été déjà rapportés par Zhou[132] qui a identifié l'espèce e-o par ces modes d'élongation $N-N$ et $Ti-O$ respectivement vers 2250 et 980 cm^{-1}. Dans la région d'élongation NN de la molécule N_2 libre, vers 2330 cm^{-1}, nous sommes incapables de détecter un signal typique d'un complexe métastable $TiO-N_2$ à l'instar du complexe $Ti-ONN$ dans la réaction entre Ti et N_2O.

Comme les bandes de l'espèce e-o augmentent après recuit, nous concluons que la formation de cette dernière ne nécessite aucun apport énergétique autre que thermique. Une série d'irradiation a également été faite pour confirmer nos observations précédentes. Dans le cas de l'irradiation à 365 nm, l'absence du complexe vdW, comme étant le précurseur principal de l'espèce e-o, induit une décroissance de l'intensité des bandes caractéristiques de l'espèce e-o dès le début de la photochimie, avec en parallèle une augmentation des bandes de TiO à 998 cm^{-1}. Ce résultat confirme l'hypothèse suivante :

$[OTi(\eta^1-NN)] \overset{UV}{\rightarrow} N_2 + TiO.$

Dans le cas des irradiations dans le proche infrarouge, la photo-conversion de e-o $\rightarrow$ s-o est clairement prouvée par une décroissance claire du doublet à 2249 - 2246 cm^{-1} de l'espèce e-o, et une augmentation significative de la bande de l'espèce s-o à 1702 - 1699 cm^{-1}. La Figure II.11 illustre la conversion observée après une durée d'exposition de l'échantillon de 7,5 min dans le domaine de 5500 - 10000 cm^{-1} (1800 - 1100 nm).

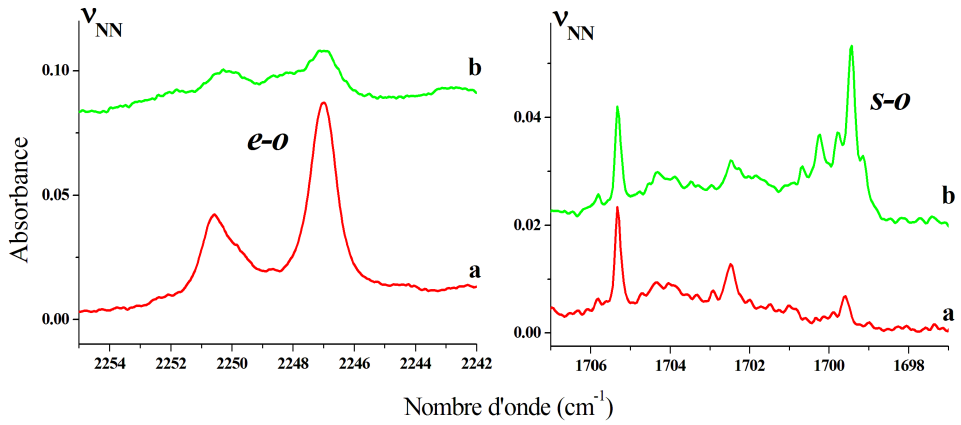


Figure II.11 – Effet de la photochimie dans le proche IR sur les bandes d'absorption ν_{NN} des espèces e-o et s-o issues de la réaction $TiO + N_2$. (a)Après un dépôt de 90 min et un Recuit à 10 K, (b) après irradiation

II.1.5 Conclusion

Cette étude expérimentale sur la réactivité d'un atome de Ti avec N_2O nous permet d'insister sur quelques points.

- Le titane n'est pas réactif dans son état fondamental, une confirmation qui permet de lever certaines ambiguïtés dans des travaux antérieurs et de souligner l'importance de la technique d'évaporation du métal.
- Un complexe vdW métastable formé après dépôt entre Ti et N_2O dans une matrice de néon, donne des produits plus stables lorsqu'il est irradié par un rayonnement de longueur d'onde située entre 700 et 1000 nm.
- Une conversion photochimique irréversible de $OTi(\eta^1 - NN)]$ (e-o) vers $[OTi(\eta^2 - NN)]$ (s-o), nécessite une énergie minimale de l'ordre de 16 kcal/mol (correspondant à 5500 cm^{-1}).
- L'espèce $[OTi(\eta^2 - NN)]$ (s-o) est le produit final le plus stable de la réaction entre Ti et N_2O.

II.2 Étude théorique

Pour décrire les deux espèces observées expérimentalement, Zhou *et al.* ont réalisé un travail de modélisation en utilisant deux approches de la DFT.[132] Ils concluent que l'espèce **e-o** à l'état triplet est plus basse en énergie que l'espèce **s-o** à l'état singulet de 2 (ou 0,5) kcal/mol suivant le modèle B3LYP (ou

mPW2PLYP). Ce résultat est en désaccord avec nos résultats expérimentaux. Afin d'expliquer les causes de ce désaccord, nous avons effectué une première étude préliminaire de vérification en utilisant exactement les mêmes fonctionnelles (B3LYP et mPW2PLYP) mais avec des bases atomiques différentes. Le Tableau II.2 regroupe les résultats énergétiques obtenus avec des différentes bases atomiques. Nous observons un remarquable effet de la base atomique sur l'ordre de stabilité des deux espèces.

Tableau II.2 – Effet du modèle théorique sur l'énergie relative (kcal/mol).

	mPWP2LYP		B3LYP	
	e-o	s-o	e-o	s-o
TZVP	0.0	-1.5	0.0	3.1
6-311+G(d) [a]	0.0	0.5	0.0	2
6-311+G(2d)	0.0	0.2	0.0	1.4
Aug-cc-pVTZ	0.0	-0.32	0.0	1.8

a. Résultats publiés par Zhou *et al.*[132]

Pour mieux élucider les caractéristiques des espèces observées expérimentalement , nous avons étudié les deux structures avec différentes méthodes *ab initio* afin d'établir des ***résultats de référence***, dans une première étape et au niveau DFT pour ***calibrer la fonctionnelle appropriée*** capable de reproduire les données de référence, dans une seconde étape.

Le choix de la méthode *ab initio* (méthode mono- ou multiréférence) dépend bien évidemment de la nature de la fonction d'onde électronique. Ce point a été traité de la manière suivante :

1. Une première technique est basée sur le mélange de la HOMO et la LUMO (comme expliqué dans le chapitre B-II) avec une fonctionnelle de la DFT. Cette technique consiste à vérifier la stabilité de la fonction d'onde monodéterminantale à l'état singulet. Les deux espèces [OTi($\eta^1 - NN$)] (e-o) et [OTi($\eta^2 - NN$)] (s-o), à l'état de spin singulet, ont été examinées. Il a été montré que la fonction d'onde à couche fermée de l'espèce s-o est stable devant tout mélange orbitalaire et sans contamination de spin, pouvant donc être considérée comme un système mono-configurationnel. Quant à l'espèce e-o, la fonction d'onde singulet à couche fermée présente une instabilité RHF-UHF. Nous obtenons une fonction caractérisée par une contamination de de spin , $\left\langle \boldsymbol{S^2_{Singulet}} \right\rangle$ = 1,006, supposant un fort caractère biradicalaire.

Ce caractère peut également être estimé par le calcul de nombre d'occupation des orbitales naturelles (NOON) qui donne comme résultat l'occupation par 1 électron de chacune des orbitales naturelles 22^{e} et 23^{e}.

2. Une deuxième technique plus performante pour investiguer le caractère multi-référence est la méthode CASSCF(4,10)/6-311+G(2d). La fonction d'onde de l'état singulet de la structure [OTi(η^2 − NN)] (s-o) présente un poids de l'ordre de 86%. Les orbitales naturelles de cette espèce occupées de 1,92, 1,78, 0,22 et 0,08 électrons justifient un caractère bi-radicalaire négligeable. Cependant, l'état singulet de l'espèce [OTi(η^1 − NN)] (e-o) justifie un caractère multi-référence avec la présence de deux principales configurations dans la fonction d'onde (avec un poids de 58% et 37%). Les valeurs de NOON sont en effet 1,93, 1,20, 0,80 et 0,07, prouvant le caractère bi-radicalaire de l'état singulet de l'espèce e-o, ce qui est en accord avec les résultats de la DFT.

Par conséquence, nous pouvons conclure que la fonction d'onde à l'état singulet de l'espèce [OTi(η^2 − NN)] est une fonction mono-configurationnelle tandis que celle de l'espèce [OTi(η^1 − NN)] est multi-configurationnelle. Comme nous nous intéressons, à l'instar de travail de Zhou *et al.*[132], à l'espèce e-o dans son état triplet situé plus bas en énergie que l'état singulet correspondant, l'étude de ce dernier ne présente plus d'intérêt et ne fait plus partie des structures à traiter.

II.2.1 Étude *ab initio*

Étant donné le caractère mono-configurationnel des deux structures en main (le singulet de l'espèce [OTi(η^2 − NN)] et le triplet de l'espèce [OTi(η^1 − NN)]), la méthode "Coupled Cluster" est l'approche *ab initio* la plus performante pour modéliser les propriétés physico-chimiques de ces structures. Les effets de la taille de la base atomique et la triple excitation par la perturbation sont reportés dans le Tableau II.3. Nous avons utilisé pour ce calcul de référence la base triple-$\boldsymbol{\zeta}$ de Pople 6-311+G(2d) que nous avons appelée Pop(2d) et la base double- et triple-$\boldsymbol{\zeta}$ de Dunning nommée AVXZ (dont X=D,T).

Une observation attentive des résultats nous conduit aux deux points suivants :

- Nous constatons que l'absence de triple-excitations donne l'espèce s-o comme une molécule non liante ($D_e > 0$, avec $D_e = E_{complex}$ - [E(OTi $^3\Delta$)+E(N_2

Tableau II.3 – Énergies de liaison (D_e en kcal/mol) des deux espèces s-o et e-o par l'approche "Coupled Cluster".

		CCSD	CCSD(T)
AVDZ (112 bf [a])	D_e(s-o)	7	-2,6
	D_e(e-o)	-2	-3
Pop(2d) (146 bf [a])	D_e(s-o)	8.7	-0.9
	D_e(e-o)	-1.4	-2.5
AVTZ (231 bf [a])	D_e(s-o)	5.5	-4.7
	D_e(e-o)	-2.2	-3.2

a. le nombre de fonctions de base

$^1\Sigma_g^+$)]).

- Nous constatons également que l'ordre énergétique des deux espèces dépend de la taille de la base atomique utilisée : plus on augmente la taille de la base, plus l'écart énergétique entre les deux espèces diminue jusqu'à l'inversion de l'ordre de stabilité. Au niveau de calcul CCSD(T)/AVTZ, la structure s-o est plus basse de 1,5 kcal/mol comparée à la structure e-o. Une extrapolation à la base infinie nous a permis d'avoir un écart énergétique de 2,3 kcal/mol avec toujours l'espèce s-o plus stable que l'espèce e-o.

Nous nous contentons alors de la base AVTZ (triple-ζ) de Dunning, de taille relativement raisonnable. Les paramètres structuraux des deux espèces calculées au niveau de calcul CCSD(T)/AVTZ sont schématisés dans la Figure II.12.

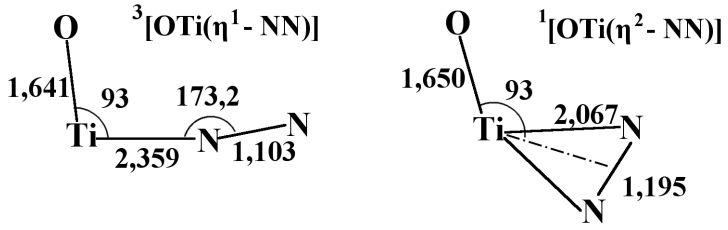


Figure II.12 – Paramètres géométriques de ^{3}[OTi(η^1 – NN)] et ^{1}[OTi(η^2 – NN)] optimisées au niveau CCSD(T)/AVTZ. Les distances sont en Å et les angles en degrés.

Par rapport aux géométries des entités libres TiO (Liaison Ti – O 1,633 Å) etN_2 (Liaison N – N 1,104 Å), nous remarquons de faibles changements de ces distances dans la géométrie de l'espèce ^{3}[OTi(η^1–NN)] tandis que les changements sont plus importants dans la géométrie de l'espèce ^{1}[OTi(η^2 – NN)].

Malgré ces différences géométriques remarquables entre les deux espèces e-o

et s-o, l'écart énergétique entre ces dernières est néanmoins très faible ($\boldsymbol{\Delta E}$ = 1,5 kcal/mol). Pour mieux expliquer l'origine de cet écart très faible, nous nous proposons d'étudier le cycle thermochimique de la formation de nos deux espèces chimiques (voir Figure II.13).

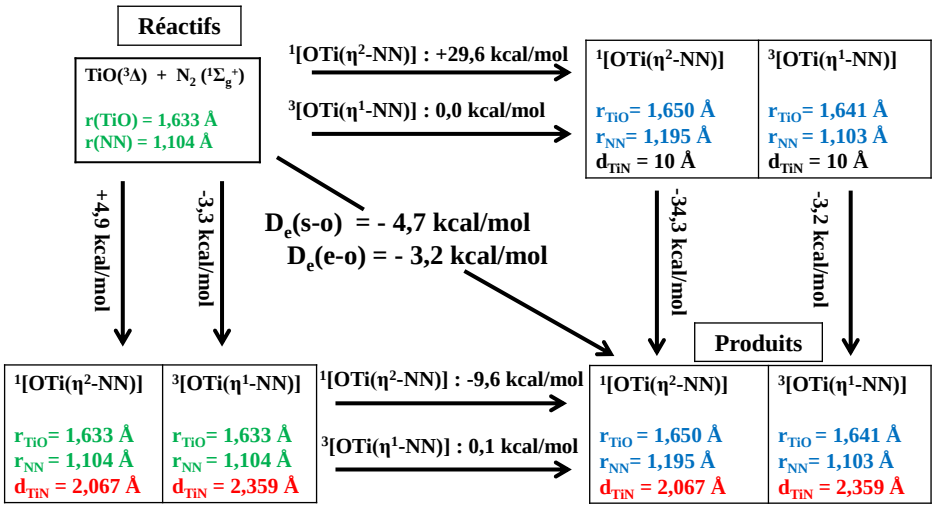


Figure II.13 – Cycles thermochimiques de la réaction $TiO + N_2 \rightarrow OTi - N_2$ calculés au niveau CCSD(T)/AVTZ

Comme le montre ce schéma, nous pouvons considérer deux cycles d'évolution des espèces $^3[OTi(\eta^1 - NN)]$ et $^1[OTi(\eta^2 - NN)]$ comme suit :

- Le premier cycle implique une étape intermédiaire de relaxation des deux réactifs à la géométrie des produits finaux, mais largement séparés (d_{Ti-N} = 10 Å). Cette relaxation de géométrie nécessite aucun apport énergétique pour former l'espèce $^3[OTi(\eta^1 - NN)]$(e-o), cependant elle est très déstabilisante pour l'espèce $^1[Ti(\eta^2 - NN)]$(s-o)(+29,6 kcal/mol). La relaxation est ensuite suivie par une étape de stabilisation donnant les géométries finales des produits. Cette stabilisation est en effet beaucoup plus importante pour l'espèce s-o (-34,3 kcal/mol) que l'espèce e-o (-3,2 kcal/mol).
- Le second cycle consiste à des intermédiaires formés par les deux entités TiO etN_2 prises à leurs géométries d'équilibre mais dans les configurations finales. L'interaction entre les deux entités non-relaxées déstabilise la structure de $^1[Ti(\eta^2 - NN)]$(+4,9 kcal/mol) et stabilise $^3[OTi(\eta^1 - NN)]$ (-3,3 kcal/mol). Ensuite, pour passer aux géométries finales, l'énergie de relaxation est négligeable pour $^3[Ti(\eta^1 - NN)]$ et relativement importante pour

^{1}[OTi(η^2 − NN)] (-0,1 vs -9,6 kcal/mol).

Ce que nous pouvons conclure de ce schéma thermochimique c'est que les changements énergétiques durant la formation de ^{1}[OTi(η^2 − NN)](s-o) sont significativement plus importants que lors de la formation de ^{3}[OTi(η^1 − NN)].

Finalement, nous résumons ici nos ***données de référence*** obtenues au niveau de CCSD(T)/AVTZ :

1. Le gap énergétique $\boldsymbol{\Delta}$ E = E(^{1}[OTi(η^2 − NN)]) - E(^{3}[OTi(η^1 − NN)]) = **-1,5 kcal/mol**
2. L'energie de liaison de l'espèce la plus stable : D_e(s-o) = **-4,7 kcal/mol**.
3. Les données géométriques les plus significatives :
   d(Ti − N) = 2,349 et d(N − N) = 1,103 Å pour ^{3}[OTi(η^1 − NN)]
   d(Ti − N) = 2,066 et d(N − N) = 1,185 Å pour ^{1}[OTi(η^2 − NN)]

II.2.2 Étude DFT

Après avoir obtenu des résultats de référence, l'étape suivante est de trouver la bonne fonctionnelle DFT qui permet de reproduire les résultats de CCSD(T). Pour ce faire, une étude systématique avec différentes fonctionnelles appartenant à quatre familles de la DFT a été effectuée. Ces calculs DFT ont été réalisés, principalement avec la base Pop(2d), en utilisant :

- Des fonctionnelles pures (GGA et mGGA) : BLYP,[34,137] PBEPBE,[138] BB95,[36] M06L,[139] TPSSTPSS,[37] et B97D.[55]
- Des fonctionnelles hybrides : B3LYP,[140] PBE1PBE,[141] B1B95,[36,140] M06,[142] TPSSh,[143]mPW1LYP,[144] wB97X,[145] wB97,[145] and wB97XD.[146].
- Des fonctionnelles double-hybrides : B2PLYP[147] et mPW2PLYP[148] ainsi que leur variantes incluant la dispersion B2PLYP-D et mPW2PLYP-D.[149]
- Des fonctionnelles pures ou hybrides avec des corrections à longues distances ("Long-range corrected functionals" - LC), une correction proposée par Hirao et collaborateurs[150]qui améliore les effets des échanges à longues distances : LC-BLYP, LC-TPSSTPSS et LC-wPBE.

La comparaison des résultats des fonctionnelles DFT se base sur la valeur de l'énergie de liaison (D_e), l'écart énergétique entre les deux espèces $\boldsymbol{\Delta E}$, sachant que $\boldsymbol{\Delta}$ E = E(^{1}[OTi(η^2 − NN)]) - E(^{3}[OTi(η^1 − NN)]) ainsi que les distances Ti − N

et N − N. Par conséquent, une fonctionnelle appropriée est une fonctionnelle qui permet d'avoir un bon compromis entre ces trois paramètres.

II.2.2.1 Les fonctionnelles pures

Le Tableau II.4 regroupe les paramètres géométriques et énergétiques des deux espèces s-o et e-o, optimisées par les fonctionnelles pures. Pour les paramètres géométriques, comme nous l'avons signalé auparavant, nous nous intéressons principalement à la longueur des distances Ti − N et N − N.

Tableau II.4 – Données énergétiques (en kcal/mol) et géométriques (en Å) des deux espèces ^{1}[OTi(η^2 − NN)] et ^{3}[OTi(η^1 − NN)] obtenues avec des fonctionnelles pures DFT et la base Pop(2d).

	D_e(s-o)	ΔE	^{3}[OTi(η^1 − NN)]		^{1}[OTi(η^2 − NN)]	
			Ti − N	N − N	Ti − N	N − N
CCSD(T)/AVTZ	**-4.7**	**-1.5**	**2.349**	**1.103**	**2.066**	**1.185**
BLYP	-12.3	+0.2	2.092	1.127	2.043	1.200
PBEPBE	-17.2	-1.2	2.063	1.127	2.012	1.203
B97D	-26.5	-6.7	2.041	1.130	2.029	1.194
BB95	-17.2	-3.2	2.074	1.126	2.017	1.202
M06L	-29.6	-9.2	2.059	1.123	2.008	1.198
TPSSTPSS	-17.8	-4.3	2.066	1.123	2.013	1.201

Excepté la fonctionnelle BLYP, toutes les autres fonctionnelles pures utilisées dans cette étude donnent un bon ordre énergétique ($\Delta E < 0$). Cependant, un compromis entre la valeur de cet écart énergétique et la longueur de la liaison Ti − N est loin d'être trouvé avec ces fonctionnelles pures. Comme l'espèce ^{1}[OTi(η^2 − NN)](s-o) a une fonction d'onde stable sans contamination de spin, l'utilisation des fonctionnelles pures est déconseillée à cause du caractère locale de la fonction d'échange.[10,151,152]

Comme l'échange exact (échange HF) est une fonction non-locale, l'ajout d'un certain pourcentage de l'échange HF pourrait améliorer ces résultats théoriques.

II.2.2.2 Les fonctionnelles hybrides

Par rapport aux résultats obtenues par les fonctionnelles pures, les fonctionnelles hybrides utilisées présentent une amélioration non-négligeable aussi bien sur les valeurs énergétiques que sur les paramètres géométriques, excepté les fonctionnlles B3LYP, PBE0, mPW1LYP et M062X qui inversent l'ordre de stabilité

des deux espèces (Tableau II.5). Étant donné que l'ajout de l'échange exacte

Tableau II.5 – Données énergétiques (en kcal/mol) et géométriques (en Å) des deux espèces e-o et s-o obtenues avec des fonctionnelles hybrides et la base atomique Pop(2d).

	D_e(s-o)	ΔE	^{3}[OTi(η^1 – NN)]		^{1}[OTi(η^2 – NN)]	
			Ti – N	N – N	Ti – N	N – N
CCSD(T)/AVTZ	**-4.7**	**-1.5**	**2.349**	**1.103**	**2.066**	**1.185**
B3LYP	-4.8	+1.4	2.127	1.104	2.030	1.180
PBE0	-6.1	+0.4	2.114	1.101	2.001	1.181
mPW1LYP	-2.2	+3.0	2.161	1.098	2.031	1.176
wB97	-13.6	-7.6	2.209	1.095	2.005	1.181
wB97X	-10.9	-5.3	2.212	1.092	2.010	1.177
wB97XD	-8.4	-4.0	2.180	1.094	2.012	1.178
B1B95	-4.9	-0.3	2.145	1.096	2.004	1.177
M06	-21.7	-4.5	2.064	1.111	1.999	1.188
M062X	+1.9	+7.1	2.318	1.086	2.025	1.167
TPSSh	-13.0	-3.3	2.080	1.113	2.010	1.191
TPSS0	-6.2	-1.2	2.146	1.095	2.004	1.179

améliore globalement les résultats, nous avons essayé de jouer encore plus sur le taux de cet échange exact en faisant varier sa contribution dans la fonctionnelle méta-GGA TPSSTPSS. Avec le mot clé "IOP(3/76 = 0xx000yy00)" nous avons fait varier le pourcentage de l'échange HF de 0% à 40% (avec xx + yy = 100 et yy correspond à la contribution HF souhaitée). Les valeurs de l'énergie de liaison (D_e) et ΔE obtenues par cette variation de la contribution de HF sont illustrées dans la Figure II.14 :

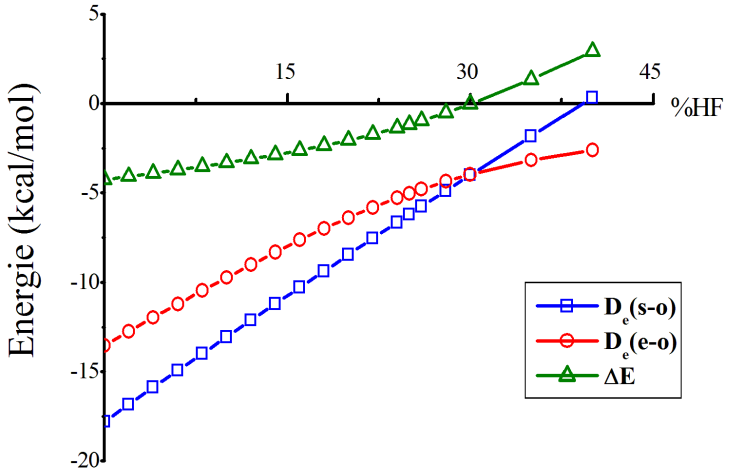


Figure II.14 – Variations d'énergie relative en fonction de % de HF calculées au niveau TPSSTPSS/Pop(2d).

Nous constatons que jusqu'à 30% d'échange exacte, l'espèce s-o est toujours plus stable que l'espèce e-o et au delà de ce pourcentage, l'ordre de stabilité s'inverse. La contribution de HF qui pourrait donner un compromis entre les deux valeurs d'énergie (D_e(s-o) = - 4,7 kcal/mol et $\boldsymbol{\Delta E}$ = -1,5 kcal/mol) est 25% (D_e(s-o) = - 6,2 kcal/mol et $\boldsymbol{\Delta E}$ = -1,2 kcal/mol). Dans le reste du manuscrit, nous appelons cette fonctionnelle TPSS0, à l'image de la fonctionnelle PBE0.

L'effet de base s'est avéré négligeable pour cette fonctionnelle, dont les calculs avec la base AVTZ donnent D_e(s-o) = - 6,2 kcal/mol et $\boldsymbol{\Delta E}$ = -0,8 kcal/mol.

II.2.2.3 Les fonctionnelles double-hybrides

Quand les deux fonctionnelles d'échange et de corrélation sont corrigées par l'introduction respectivement de l'échange exacte et de la correction perturbative, on parle des fonctionnelles double-hybrides proposées initialement par Grimme. Généralement le pourcentage de HF dans les double-hybrides est plus important par rapport à son homologue hybride (par exemple la fonctionnelles B2PLYP contient 53% de HF alors que son homologue hybride B3LYP n'en contient que 20%).

Les données énergétiques (en kcal/mol) et géométriques (en Å) concernant les deux espèces ^{1}[OTi(η^2-NN)] et ^{3}[OTi(η^1-NN)] obtenues avec des fonctionnelles double-hybrides et la base Pop(2d) sont rassemblées dans le Tableau II.6.

Tableau II.6 – Données énergétiques (en kcal/mol) et géométriques (en Å) des deux espèces e-o et s-o obtenues avec trois fonctionnelles double-hybrides et la base atomique Pop(2d).

	D_e(s-o)	$\boldsymbol{\Delta E}$	^{3}[OTi(η^1-NN)]		^{1}[OTi(η^2-NN)]	
			Ti – N	N – N	Ti – N	N – N
CCSD(T)/AVTZ	**-4.7**	**-1.5**	**2.349**	**1.103**	**2.066**	**1.185**
mPW2PLYP	-2.8	+0.2	2.288	1.097	2.022	1.192
mPW2PLY-D	-3.0	+0.3	2.286	1.097	2.022	1.192
B2PLYP	-4.5	-1.8	2.265	1.102	2.067	1.195
B2PLYP-D	-4.7	-1.6	2.257	1.102	2.067	1.195

Comme les méthodes ab-initio sont connues par leur dépendance à la taille de la base, nous avons refait les mêmes optimisations avec la base AVTZ. Des changements sur les valeurs des énergies sont évidement signalés (une différence de l'ordre de 1 kcal/mol pour D_e et un maximum de 0,5 kcal/mol de différence

pour $\boldsymbol{\Delta E}$). Cependant, nous restons sur le choix initial de la base Pop(2d) dans le but d'avoir des conditions de calculs raisonnables avec des résultats corrects.

Les principales conclusions que nous pouvons tirer de ces optimisations sont :

- La correction empirique de la dispersion dans les fonctionnelles B2PLYP-D et mPW2PLYP-D a un effet négligeable voire nul sur à la fois les énergies et les géométries. Ceci est dû à la dispersion déjà incluse par le biais de la contribution MP2 dans la fonctionnelle de corrélation.
- La fonctionnelle B2PLYP décrit mieux notre système que la fonctionnelle mPW2PLYP surtout que cette dernière inverse l'ordre de stabilité des deux espèces obtenues par CCSD(T).

Finalement, pour comprendre le bon fonctionnement de la fonctionnelle B2PLYP nous avons effectué un calcul d'optimisation au niveau MP2/Pop(2d) : D_e(s-o) = -5,3 kcal/mol, $\boldsymbol{\Delta E}$ = -3 kcal/mol, d_{Ti-N}(s-o) = 2,012 Å, d_{N-N}(s-o) = 1,233 Å, d_{Ti-N}(e-o) = 2,465 Å et d_{N-N}(e-o) = 1,111 Å. Entre les résultats énergétiques surestimés par MP2 et sous-estimées par B3LYP, nous pouvons considérer que la fonctionnelle B2PLYP compense les défauts des deux composantes et donne un résultat intermédiaire.

II.2.2.4 Le fonctionnelles LC-

Il s'agit de fonctionnelles DFT, homologues aux fonctionnelles hybrides, pour lesquelles on utilise l'approximation de la densité locale pour la partie des interactions 'électronique à courte distance et l'intégral de l'échange HF dans la partie des interactions électroniques à longue distance.

Tableau II.7 – Données énergétiques (en kcal/mol) et géométriques (en Å) des deux espèces e-o et s-o obtenues avec trois fonctionnelles de type LC- et la base atomique Pop(2d).

	D_e(s-o)	$\boldsymbol{\Delta E}$	^{3}[OTi(η^1 – NN)]		^{1}[OTi(η^2 – NN)]	
			Ti – N	N – N	Ti – N	N – N
CCSD(T)/AVTZ	**-4.7**	**-1.5**	**2.349**	**1.103**	**2.066**	**1.185**
LC-BLYP	-2.4	+2.7	2.247	1.081	1.989	1.165
LC-wPBE	-3.1	+0.3	2.251	1.088	1.988	1.177
LC-TPSS	-5.3	-1.0	2.236	1.080	1.969	1.168

En comparaison avec les résultats de référence, nous constatons que seule la fonctionnelle LC-TPSSTPSS reproduit le bon ordre de stabilité, alors que les autres fonctionnelles (LC-BLYP et LC-wPBE) inversent cet ordre énergétique.

Nous avons également vérifié que l'effet de la taille de la base atomique est faible pour la fonctionnelle LC-TPSSTPSS : $\boldsymbol{\Delta E}$ = -0,7 kcal/mol avec AVTZ *vs.* -1,0 kcal/mol avec Pop(2d).

II.2.2.5 Conclusion

Au regard de résultats obtenus, nous soulignons que sur les vingt-trois fonctionnelles employées seulement trois fonctionnelles (TPSS0, B2PLYP et LC-TPSSTPSS) reproduisent qualitativement les données de référence. Cependant, la fonctionnelle B2PLYP est considérée comme la méthode la plus précise des trois : B2PLYP > LC-TPSSTPSS>TPSS0.

II.2.3 Analyse vibrationnelle

Le calcul des fréquences harmoniques des espèces observées a été effectué avec les trois fonctionnelles sélectionnées afin de vérifier leur capacité pour reproduire les données vibrationnelles expérimentales.

Tableau II.8 – Les fréquences et leurs décalages isotopiques observés et calculés. Les intensités relatives sont données entre parenthèses.

		^{3}[OTi(η^1 – NN)]			^{1}[OTi(η^2 – NN)]		
		14-14	14-15	15-15	14-14	14-15	15-15
$\nu_{\mathrm{Ti-N}}$	**Exp.**	177.7(12)	-1.9	-3.4	-	-	-
	B2PLYP	179 (9)	-2	-4	-	-	-
	TPSS0	245(6)	-4	-6	-	-	-
	LC-TPSS	202(3)	-2	-4	-	-	-
$\nu_{\mathrm{Ti-O}}$	**Exp.**	978.3 (47)	0	0	980.1 (22)	0	-0.2
	B2PLYP	996 (96)	0	0	979 (53)	0	0
	TPSS0	1033(24)	0	0	1048(83)	0	0
	LC-TPSS	1080(100)	0	0	1102(93)	0	0
$\nu_{\mathrm{N-N}}$	**Exp.**	2246.9 (100)	-36, -37.5	-74.2	1699.4 (100)	-27.8	-56.4
	B2PLYP	2282 (100)	-38, -39	-77	1677 (100)	-28	-56
	TPSS0	2315(100)	-40, -38	-78	1818(100)	-30	-61
	LC-TPSS	2555(22)	-42, -43	-86	1909(100)	-32	-65

Outre les fréquences et leur décalages isotopiques observés, le rapport d'intensités IR $\frac{\boldsymbol{Int.IR(\nu_{TiO})}}{\boldsymbol{Int.IR(\nu_{NN})}}$ est également une donnée expérimentale importante. Il est respectivement égal à 0,47 et 0,22 pour les espèces e-o et s-o. L'analyse comparative de ces résultats peut être donnée de manière suivante :

- la fonctionnelle LC-TPSSTPSS est la plus mauvaise pour l'analyse vibrationnelle. A part les décalages isotopiques, les valeurs absolues des fréquences et le rapport $\frac{Int.IR(\nu_{TiO})}{Int.IR(\nu_{NN})}$ sont très mal reproduits pour les deux espèces : 4,5(!) et 9,93.
- La fonctionnelle TPSS0 reproduit d'une manière acceptable les décalages isotopiques ainsi que le rapport $\frac{Int.IR(\nu_{TiO})}{Int.IR(\nu_{NN})}$ pour l'espèce e-o (0,24). Cependant le rapport d'intensités IR pour l'espèce s-o (0,83) ainsi que les valeurs absolues des fréquences sont très mal reproduits.
- La fonctionnelle B2PLYP surestime le rapport $\frac{Int.IR(\nu_{TiO})}{Int.IR(\nu_{NN})}$ pour les deux espèces (0,96 et 0,53 *vs.* 0,47 et 0,22). Toutefois les fréquences ainsi que leurs décalages isotopiques observés sont bien reproduits par B2PLYP.

En guise de conclusion, chacune des fonctionnelles sélectionnées présente des avantages et des inconvénients, mais seule B2PLYP offre un bon compromis entre la description énergétique, géométrique et vibrationnelle.

II.2.4 Mécanisme réactionnel

Dans le but de déterminer les voies de formation (ou de dissociation) des espèces observées expérimentalement, nous avons exploré les surfaces de potentiel pour les multiplicités les plus basses en énergie, c'est-à-dire singulet et triplet. Les profils de potentiel devront permettre de confirmer les différents processus observés, à savoir un apport énergétique de 29 kcal/mol pour la photo-dissociation du complexe vdW pour donner l'espèce e-o et une énergie de 16 kcal/mol pour la photo-isomérisation de l'espèce e-o pour donner l'espèce s-o.

Pour se faire, différentes géométries avec différentes possibilités d'accrochage entre Ti et N_2O ou TiO et N_2 ont été optimisées pour les états de spin triplet et singulet (voir la Figure II.15).

Treize géométries dont cinq points stationnaires avec une fréquence imaginaire désignés par le symbol $^{(2S+1)}$[TS] et huit autres géométries comme des minima, ont été déterminées (Figure II.15). Ces optimisations ont été effectuées au niveau B2PLYP/Aug-cc-pVTZ.

Parmi les huit géométries aux énergies minimales, trois structures correspondent à des complexes entre Ti et N_2O optimisés uniquement à l'état de spin triplet (^{3}[Ti($\eta^1 - $ONN)], ^{3}[Ti($\eta^1 - $NNO)] et ^{3}[Ti($\eta^2 - $NNO)]). Les cinq autres minima correspondent à des produits d'insertion impliquant les entités TiO/N_2

aux états de spin singulet et triplet (^{1,3}[OTi(η^1 – NN)] et ^{1,3}[OTi(η^2 – NN)]) et les entités NTi/NO à l'état triplet (^{3}[NTi(η^1 – NO)]).

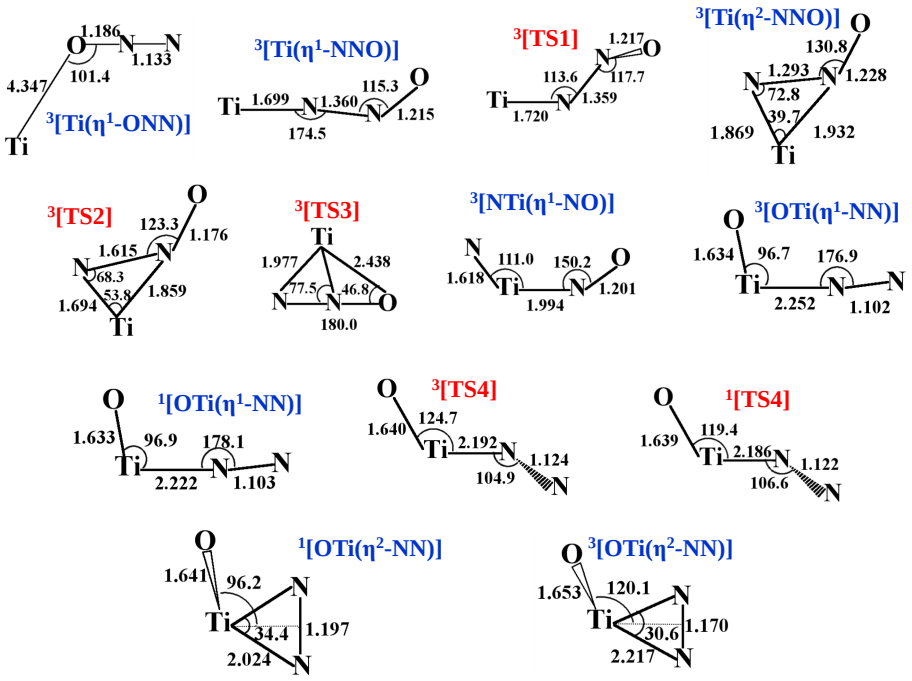


Figure II.15 – Paramètres structuraux de tous les points stationnaires optimisés au niveau DFT

Le complexe vdW se produit initialement et spontanément lors de dépôt donc sans barrière énergétique. Quant aux deux autres produits (e-o et s-o), ils présentent deux mécanismes (voir la Figure II.16).

$\underline{\text{Ti} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{OTi} : \text{N}_2}$ Ce mécanisme réactionnel illustre le processus de conversion du complexe vdW (^{3}[Ti(η^1 – ONN)]) à l'espèce e-o (^{3}[OTi(η^1 – NN)]) plus stable que son compétiteur (^{3}[NTi(η^1 – NO)]) d'environ 78 kcal/mol. La barrière énergétique maximale qu'on doit franchir dans ce mécanisme est de l'ordre de 26 kcal/mol, une valeur très proche de celle déterminée précédemment dans l'étude expérimentale (29 kcal/mol).

$\underline{\text{TiO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{OTi} : \text{N}_2}$ Quant au deuxième mécanisme, nous remarquons un croisement de spin et relaxation pour passer d'une géométrie à l'état triplet vers une autre géométrie différente à l'état singulet nécessitant un apport énergétique de l'ordre de 13 kcal /mol, en accord avec notre valeur expérimentale (16 kcal/mol).

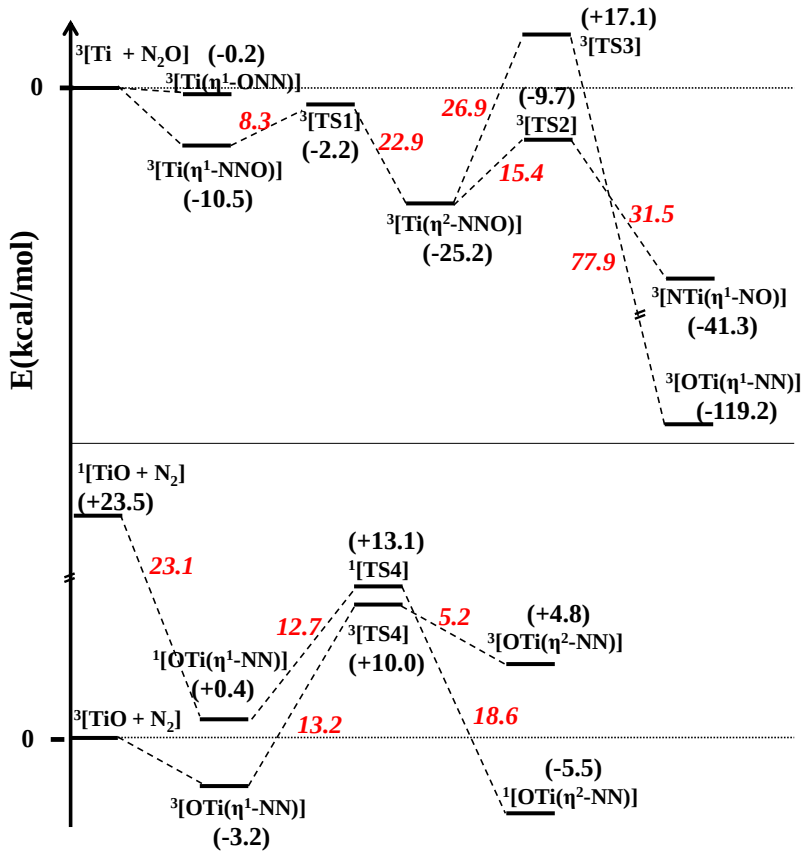


Figure II.16 – Deux voies de formation des espèces e-o et s-o

II.3 Analyses topologique et orbitalaire de l'interaction Ti – N

Pour compléter notre description, nous allons étudier la nature de la liaison chimique, à priori, responsable de la stabilité de l'espèce s-o par rapport à l'espèce e-o : la liaison Ti – N. Au regard des paramètres géométriques, nous remarquons que la longueur de la liaison N – N dans l'espèce ^{3}[OTi(η^1 – NN)] est très faiblement modifiée par rapport à l'entité libre N_2, et donc une liaison Ti – N faible. Contrairement, l'espèce ^{1}[OTi(η^2 – NN)] présente une liaison N – N clairement différente par rapport à N_2 libre, qui pourrait s'expliquer par une perturbation plus importante et donc une liaison Ti–N plus forte que l'espèce ^{3}[OTi(η^1–NN)].

L'étude de la force de cette liaison Ti – N dans les deux espèces pourrait, par conséquent, expliquer la stabilité de ^{1}[OTi(η^2 – NN)] par rapport à ^{3}[OTi(η^1 – NN)]. Une étude topologique (par AIM et ELF) et orbitalaire (par NBO) nous

permettra de confirmer nos hypothèses et de dévoiler l'origine de la stabilité de l'espèce s-o.

II.3.1 Analyse AIM

L'étude de la topologie de la densité électronique montre la présence de trois BCPs dans la structure de l'espèce ^{3}[OTi(η^1 – NN)] alors que la structure de l'espèce ^{1}[OTi(η^2 – NN)] représente quatre BCPs et un RCP (voir la Figure II.17.

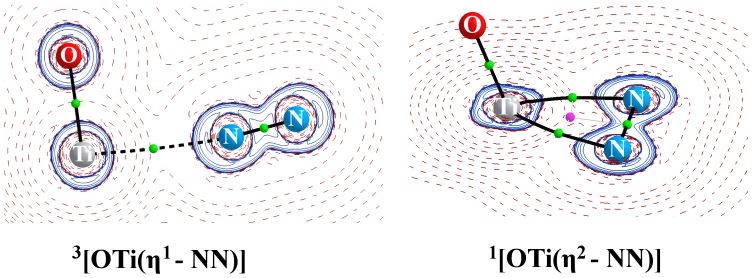


Figure II.17 – Carte de contours Lapalaciens des espèces ^{3}[OTi(η^1 – NN)] et ^{1}[OTi(η^2 – NN)] déterminés à partir des fonctions d'onde au niveau MP2/Pop(2d). Les traits pleins en bleu représentent les valeurs négatives du laplacien ($\boldsymbol{\nabla^2\rho < 0}$ et les traits pointillés représentent les valeurs positives ($\boldsymbol{\nabla^2\rho > 0}$) . Les BPCs sont en vert et RCP en rose.

Le Tableau II.9 regroupe les données quantitatives de l'analyse AIM pour les deux entités libres N_2 et TiO ainsi que pour les deux espèces ^{3}[OTi(η^1 – NN)] et ^{1}[OTi(η^2 – NN)]. Au niveau de BCP(Ti, O), la valeur de $\boldsymbol{\nabla^2\rho > 0}$ indique que la liaison Ti – O peut être considérée comme une interaction à couche fermée et la valeur de H(Ti, O) $\boldsymbol{< 0}$ indique un faible caractère covalent. Les paramètres topologiques de ce BCP(Ti, O) dans les deux espèces e-o et s-o varient très légèrement par rapport à l'entité libre TiO ce qui signifie la faible perturbation de la liaison Ti – O lors de la formation des deux produits.

Au niveau de la liaison N – N, les changements entre N_2 libre et les groupements N – N dans ^{3}[OTi(η^1 – NN)] sont négligeables, néanmoins ils sont beaucoup plus importants pour l'espèce ^{1}[OTi(η^2 – NN)] avec une diminution de $\approx$ 29% de la valeur de la densité $\boldsymbol{\rho}$ et de $\approx$ 50% des valeurs de $\boldsymbol{\nabla^2\rho}$ et H(N, N).

Quant au BCP(Ti, N), sa faible valeur de $\boldsymbol{\rho}$ et la valeur positive de $\boldsymbol{\nabla^2\rho}$ dans l'espèce ^{3}[OTi(η^1 – NN)] suggèrent que l'interaction entre TiO et N_2 est considérée, d'après Popelier,[81] comme une interaction de type van der Waals. Toutefois, cette interaction présentée par deux BCP(Ti, N) dans la structure

de l'espèce ^{1}[OTi(η^2 − NN)] est caractérisée par des valeurs de $\boldsymbol{\rho}$ et $\boldsymbol{\nabla^2\rho}$ plus élevées ce qui la considère comme une interaction à couche fermée. La valeur de l'ellipticité $\boldsymbol{\epsilon}$, mesurant l'anisotropie de la densité électronique, au BCP(Ti, N) est très élevée dans ^{3}[OTi(η^1 − NN)] par rapport à ^{1}[OTi(η^2 − NN)] (dont sa valeur est proche de zéro). Ceci aurait comme explication une forte délocalisation électronique au BCP(Ti, N) dans la structure de ^{3}[OTi(η^1 − NN)].

Tableau II.9 – Comparaison entre les données topologiques, calculées par l'approche AIM au niveau MP2/Pop(2d), des points critiques présents dans les deux espèces ^{3}[OTi(η^1 − NN)] et ^{1}[OTi(η^2 − NN)] et celles des entités libres N_2 et TiO. $\boldsymbol{\rho}$ est exprimée en (e/Å^3), $\boldsymbol{\nabla^2\rho}$ en (e/Å^5) et H en (Hartree/Å^3), charge atomique Q en ($|\boldsymbol{e}|$).

		$N_2(^1\Sigma_g^+)$	TiO ($^3\boldsymbol{\Delta}$)	^{3}[OTi(η^1 − NN)]	^{1}[OTi(η^2 − NN)]
BCP	$\boldsymbol{\rho}$; $\boldsymbol{\nabla^2\rho}$	–	0,26 ; 0,98	0,26 ; 0,91	0,25 ; 0,86
	H(Ti, O) ; $\boldsymbol{\epsilon}$	–	-0,17 ; 0,00	-0,17 ; 0,01	-0,16 ; 0,01
	$\boldsymbol{\rho}$; $\boldsymbol{\nabla^2\rho}$	0,66 ; -2,51	–	0,66 ; -2,50	0,48 ; -1,03
	H(N, N) ; $\boldsymbol{\epsilon}$	-1,18 ; 0,00	–	-1,19 ; 0,00	-0,60 ; 0,01
	$\boldsymbol{\rho}$; $\boldsymbol{\nabla^2\rho}$	–	–	0,02 ; 0,16	0,11 ; 0,27
	H(Ti, N) ; $\boldsymbol{\epsilon}$	–	–	0,00 ; 4,21	-0,04 ; 0,15
RCP	$\boldsymbol{\rho}$; $\boldsymbol{\nabla^2\rho}$	–	–	–	-0,09 ; 0,55
	H(Ti,N,N) ; $\boldsymbol{\epsilon}$	–	–	–	-0,01 ; –
	Q(Ti)/ Q(O)	–	21,00/9,00	21,02/8,93	20,30/8,82
	$\mathbf{Q_{net}(TiO)}$	–	0,00	**0,05**	**0,81**

A part les BCPs, il existe aussi un RCP dans le cycle TiNN de ^{1}[OTi(η^2−NN)] dont sa position (à un endroit différent des BCP) et la valeur de sa densité suggèrent un cycle stable.

Finalement, le Tableau II.9 répertorie les valeurs de la charge nette correspondantes au transfert de charge global de TiO vers N_2. Le transfert de charge dans l'espèce ^{3}[OTi(η^1 − NN)] est en effet beaucoup plus faible que dans l'espèce ^{1}[OTi(η^2 − NN)] ce qui stabilise cette dernière. Cette constatation est par conséquent en accord avec les propriétés énergétiques discutées auparavant.

II.3.2 Analyse ELF

Considérée comme un outil complémentaire de l'analyse AIM, la topologie ELF permet de déterminer la population électronique au niveau de chaque bassin. D'après la population électronique dans les différents bassins répertoriée dans le

Tableau II.10, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

Tableau II.10 – La population des bassins de valence (en $|e|$ dans les espèces étudiées, calculées au niveau MP2/Pop(2d)

	$N_2(^1\Sigma_g^+)$	TiO ($^3\Delta$)	^{3}[OTi(η^1 – NN)]	^{1}[OTi(η^2 – NN)]
V(N, N)	3,36	–	3,31	2,16
V(N)	3,24 3,24	– –	3,32 3,25	2,58 2,58
V(Ti, N)	–	–	–	1,82 1,82
V(O)	–	7,40	7,30	7,29
V(Ti)	–	1,05	1,07	–
Q_{net}(TiO)	–	–	**0,04**	**1,12**

- Le nombre des bassins de valence ainsi que leur population sont globalement les mêmes dans la structure de l'espèce ^{3}[OTi(η^1 – NN)] et dans les entités libres N_2 et TiO.
- Dans la structure ^{1}[OTi(η^2 – NN)], il existe trois bassins mono-synaptiques (les bassins en rouge : deux V(N) et un V(O)) au lieu de quatre (2*V(N), V(O) et V(Ti)) et trois bassins disynaptiques (basins en vert : V(N, N) et 2*V(Ti, N)) au lieu d'un dans TiO + N_2 (V(N, N)).

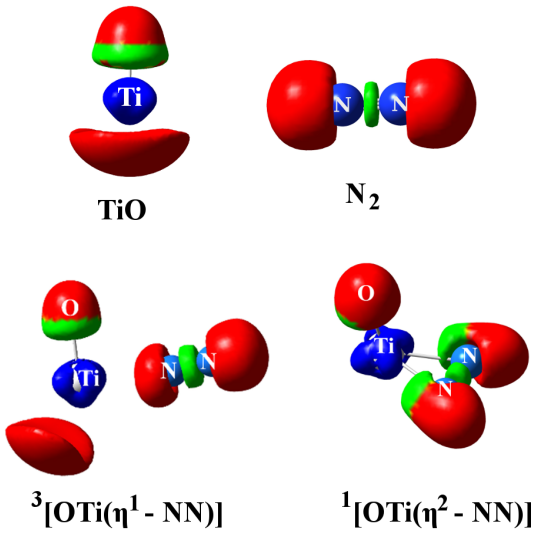


Figure II.18 – Schéma comparatif des bassins ELF des molécules libres TiO et N_2 et des deux espèces e-o (à droite) et s-o (à gauche).

- Comparées aux populations des bassins dans la molécule diazote, les populations de V(N) et V(N, N) dans la structure ^{1}[OTi(η^2 – NN)] décroissent considérablement : 1,2 $|\boldsymbol{e}|$ pour V(N, N) et 0,7 $|\boldsymbol{e}|$ pour chacun des deux V(N). Une grande partie de ces électrons contribuent maintenant à la formation de deux nouveaux bassins disynaptiques V(Ti, N) en partageant la totalité de la population du bassin mono-synaptique V(Ti), qui n'apparaît plus dans la topologie de ELF.
- Les bassins monosynaptiques V(N) dévient de leur symétrie cylindrique (comme pour le cas de Cu(CO) décrit précédemment dans le chapitre B-II) dans la structure ^{1}[OTi(η^2 – NN)], surtout sous l'influence des bassins disynaptiques V(Ti, N) situés sur les atomes d'azote liés à l'atome de titane. Par contre, aucune modification de ce genre n'est visible dans l'espèce ^{3}[OTi(η^1 – NN)].
- Dans la structure de ^{1}[OTi(η^2 – NN)], le bassin mono-synaptique V(Ti) a disparu tandis qu'il est toujours présent dans la structure de ^{3}[OTi(η^1 – NN)].
- Finalement, la quantité de charge transférée de TiO vers N_2 obtenue par l'approche ELF (0,04 et 1,12 $|\boldsymbol{e}|$ respectivement pour l'espèce e-o et s-o) est très proche de celle calculée par l'approche AIM (0,05 et 0,81 $|\boldsymbol{e}|$).

II.3.3 Analyse NBO

Dans le but d'avoir une vision plus approfondie sur la nature de l'interaction entre TiO et N_2 dans l'espèce ^{3}[OTi(η^1 – NN)], nous faisons appel à l'approche NBO. Cette étude nous a permis de remarquer l'absence de liaison chimique classique entre Ti et N. Toutefois, la stabilité de l'espèce e-o est assurée par la balance entre le phénomène de $\boldsymbol{\sigma}$-donation à partir de l'orbital occupée de N_2 vers l'orbitale vide de Ti et la $\boldsymbol{\pi}$-rétro-donation de l'orbitale d de Ti vers l'orbitale vacante $\boldsymbol{\pi}^*$ de N_2. L'analyse perturbative des interactions donneur-accepteur de second ordre ($\boldsymbol{E_2}$) montre que la $\boldsymbol{\pi}$ rétro-donation est négligeable par rapport à la $\boldsymbol{\sigma}$ donation (1 vs 17 kcal/mol, voir la Figure II.19–a). Par conséquent, nous considérons que, selon la vision orbitalaire de l'interaction TiO – N_2, la liaison Ti – N est gouvernée par la délocalisation de $\mathrm{LP}_{\boldsymbol{N}}(\boldsymbol{\sigma}) \longrightarrow \mathrm{LP}^*_{\boldsymbol{Ti}}(3\mathrm{d}\boldsymbol{\sigma})$.

En revanche, l'analyse NBO décrit l'espèce s-o comme une seule unité ce qui fait que la liaison Ti−N ne peut pas être analysée en terme d'interaction donneur-

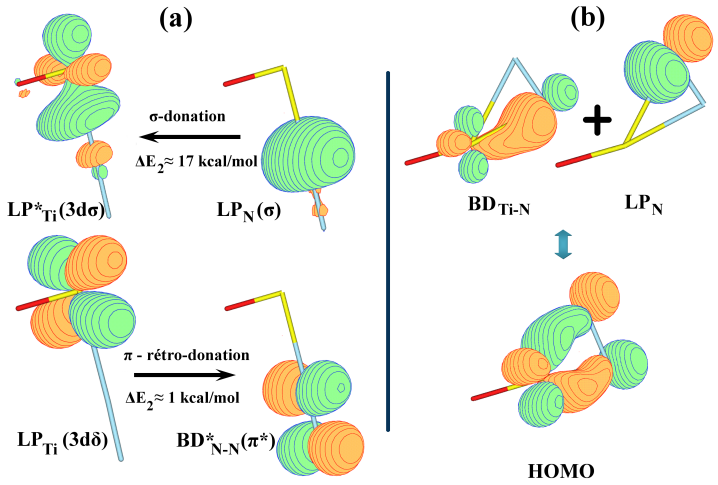


Figure II.19 – L'analyse orbitalaire de liaison des deux espèces ^{3}[OTi(η^1 – NN)] et ^{1}[OTi(η^2 – NN)] calculée à partir des orbitales SCF au niveau MP2/Pop(2d). (a) l'interaction donation/rétro-donation dans ^{3}[OTi(η^1 – NN)] ; (b) Les orbitales NBO et HOMO impliquées dans la liaison Ti – N de l'espèce ^{1}[OTi(η^2 – NN)]

accepteur. Il est nécessaire de mentionner que l'orbitale canonique HOMO de cette espèce est une orbitale localisée qui correspond à une liaison à 2 électrons et 3 centres (2e-3c) formée entre les 3 centres Ti et deux N. Cette liaison n'est pas bien décrite avec le modèle NBO à cause des 2 électrons répartis sur les 3 centres, ce qui fait que nous obtenons deux orbitales séparées qui ont la même caractéristique que la HOMO (voir la Figure II.19–b).

Un paramètre supplémentaire dont nous pouvons prendre en compte dans ces deux structures est le moment dipolaire de TiO. La valeur calculée de $\mu_{\left(^3[\mathrm{OTi}(\eta^1-\mathrm{NN})]\right)}$ présente une légère modification par rapport au moment dipolaire de la molécule TiO libre (4,9 vs 4,2 D.). Cette information nous renseigne sur la nature de l'interaction entre TiO et N_2 dans la structure e-o qui est loin d'être une pure interaction électrostatique mais plutôt une faible interaction donation/rétro-donation résultant un très faible transfert de charge. Cependant, le moment dipolaire de ^{1}[OTi(η^2 – NN)] est de l'ordre de 7,4 D., une valeur assez grande qui suggère fortement un mécanisme de transfert de charge. Cette description est en accord avec notre étude topologique.

Chapitre III

Produits de la réaction 2 :1 (Ti_2 + N_2O)

Sommaire

III.1 Résultats expérimentaux 127

III.1.1 Effet de la photochimie 128

III.1.2 Effets isotopiques 131

III.1.3 Conclusion 136

III.2 Résultats théoriques 137

III.2.1 Propriétés électroniques de Ti_2O 137

III.2.2 Réactivité de Ti_2O avec N_2 146

III.3 Analyse vibrationnelle 150

III.4 Conclusion 152

Dans un domaine d'énergie jusqu'à 13000 cm^{-1}, il existe six termes pour l'atome de titane (^{2s+1}L), nommés a^3F ($4s^2 3d^2$), a^5F ($4s^1 3d^3$), a^1D ($4s^2 3d^2$), a^3P ($4s^2 3d^2$), b^3F ($4s^1 3d^3$) et a^1G ($4s^2 3d^2$).[153] Les différentes possibilités pour former la molécule Ti_2 à partir de ces états de Ti, mènent à environ 762 états de Ti_2, un vrai défi pour les méthodes quantiques pour déterminer aussi bien l'état électronique que les paramètres énergétiques (énergie de dissociation, D_e) et géométriques (distance $Ti - Ti$ à l'équilibre, r_e). Les premières observations expérimentales ont révélé un état fondamental de symétrie $^1\Sigma$ avec une énergie

dissociation qui varie entre 52 kcal/mol[154] et 28,3±4 kcal/mol.[155] Cet état fondamental a ensuite été modifié par Cossé en 1980 à $^{7}\Sigma_{u}^{+}$.[156] Bier *et al.*[157] ont déterminé, par la spectroscopie Raman, une énergie de dissociation égale à 24,2 kcal/mol. Au début des année 90, Bauschlicher *et al.*[158] et Doverstål *et al.*[159] ont obtenu $^{3}\Delta_{g}$ comme état fondamental du dimère avec r_e = 1,9422 Ået $D_e \geq$ 31,1 kcal/mol.[159] A partir d'un calcul précis de l'énergie de dissociation de Ti_2^+ en plus d'une meilleure estimation de l'énergie de dissociation de Ti_2, Russon *et al.*[160] ont pu déterminer une énergie de dissociation de Ti_2 estimée à D_0= 35,5 kcal/mol. Pendant la dernière décennie, Himmel et Bihlmeier[161], ont déterminé, expérimentalement à partir des spectres UV-Visible et Raman, une énergie de dissociation égale à 27,2 kcal/mol.

Finalement, l'état électronique fondamental de la molécule de Ti_2 est aussi suggéré d'être $^{3}\boldsymbol{\Delta_g}$. Cependant, plusieurs états sont très proches en énergie : $^{7}\boldsymbol{\Sigma_u^+}$,$^{1}\boldsymbol{\Sigma_g^+}$ et $^{3}\boldsymbol{\Sigma_u^+}$.[158,162] Les travaux récents ont conclu, finalement, la présence de deux états plus bas en énergie et qui sont quasi-dégénérés :$^{3}\boldsymbol{\Delta_g}$ et $^{1}\boldsymbol{\Sigma_g^+}$, dont l'état triplet est considéré comme l'état fondamental dérivé de la combinaison ^{5}F-^{5}F avec une configuration électronique : [core]$(4s\boldsymbol{\sigma_g})^{2}(3d\boldsymbol{\pi_u})^{4}(3d\boldsymbol{\sigma_g})^{1}(3d\boldsymbol{\delta_g})^{1}$.[158,162–164] Un calcul poussé avec MRCI+Q a révélé un écart de 1,1 kcal/mol entre ces deux états avec une énergie de dissociation de l'état fondamental calculée de l'ordre de 18 kcal/mol et une distance intramoléculaire de 2,009 Å.[162] La détermination de la distribution électronique sur les orbitales de l'état fondamental de Ti_2 permet d'avoir une idée sur la nature des liaisons entre les deux atomes de Ti :

$$|X^{3}\boldsymbol{\Delta_g}\rangle \approx 0,86 \left|1\sigma_g^2 2\sigma_g^1 1\pi_{x,u}^2 1\pi_{y,u}^2 1\delta_g^1\right\rangle$$

Les dimères de métaux de transition sont généralement plus réactifs que le monomère, comme il a été démontré pour l'atome de Ti. Cette augmentation de réactivité est due à la présence de plusieurs états électroniques excités avec des énergies proches de l'état fondamental.[161] Ceci permet un changement facile de l'état électronique. Ce changement est souvent nécessaire pour qu'une réaction puisse avoir lieu avec une faible barrière d'activation. La réactivité de Ti_2 a été étudiée avec O_2[165], N_2[166] et CO.[10]

La réaction Ti_2 ($^{3}\boldsymbol{\Delta_g}$) + N_2 conduit spontanément à la formation du produit final NTi_2N de structure rhombique, comme c'est le cas de sa réactivité avec O_2. Cette activation de N_2 met en évidence la capacité de ce dimère de Ti de briser

la plus forte des liaisons chimiques, la triple liaison N ≡ N dont l'énergie de liaison est presque 1000 kJ. Cependant, la réactivité de Ti_2 avec CO, en matrice de néon, a mené à la formation de deux produits, un intermédiaire réactionnel, de structure $Ti_2 - CO$, avec un caractère multi-référence (T_1 Diag = 0,07) et un produit plus stable à l'état singulet pur, considéré comme le produit final OTi_2C, où la liaison C − O est totalement brisée.

La réactivité de Ti_2 avec N_2O a été étudiée dans le cadre de ce sujet de thèse, expérimentalement dans une matrice de néon à 3 K et théoriquement. Une étude par les méthodes ab-initio multiréférence a été effectuée pour avoir des résultats de référence afin de calibrer une fonctionnelle DFT et déterminer les états électroniques et les propriétés énergétiques et géométriques des produits issus de cette réaction, ainsi que la nature de la liaison établie entre le métal et le ligand.

III.1 Résultats expérimentaux

Plusieurs échantillons ont été préparés avec différentes concentrations en métal et en ligand. A une faible concentration de Ti (18 Hz) et relativement élevée de N_2O(1000 ppm), les bandes corrélant avec les espèces de type $OTi(N_2)_n$ (n = 1 à 4), déjà attribuées par Zhou[132] dominent le spectre. Cependant, avec une concentration élevée de Ti, l'intensité des bandes relatives aux transitions électroniques de Ti_2 au-dessus de 4000 cm^{-1}[167] augmentent (Figure III.1) et une bande apparaît vers 946 cm^{-1}.

Après un recuit à 10 K, la bande à 946 cm^{-1} devient plus fine mais garde la même intensité intégrée. Cependant, une nouvelle bande très intense apparaît aux alentours de 2123 cm^{-1} suivie d'une diminution des bandes de Ti_2 au-dessus de 4000 cm^{-1}, illustré dans la Figure III.2, ce qui suggère la formation d'un produit intermédiaire contenant deux atomes de Ti. L'attribution des ces bandes et leur corrélation avec d'autres bandes se font habituellement par les effets des substitutions isotopiques et la photochimie.

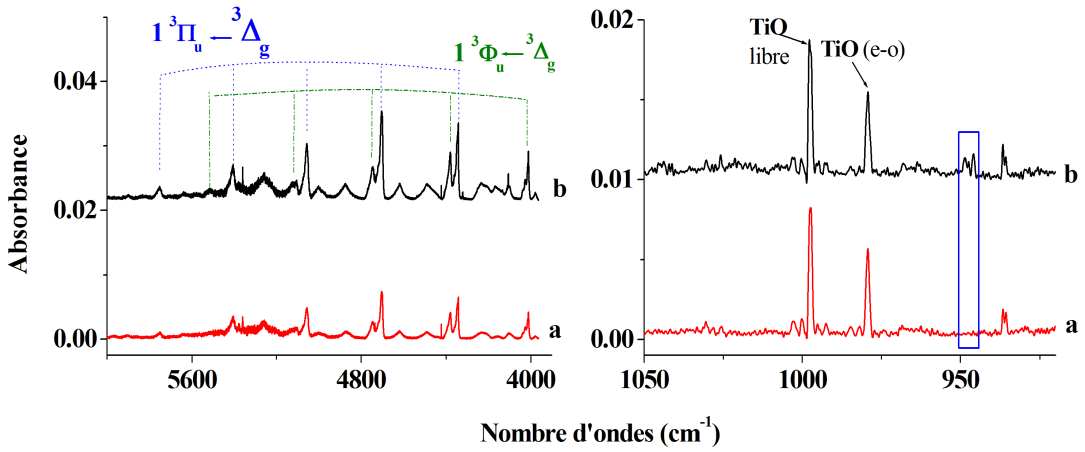


Figure III.1 – Exemple d'effet de concentration de Ti : a) 20 Hz et b) 31 Hz.

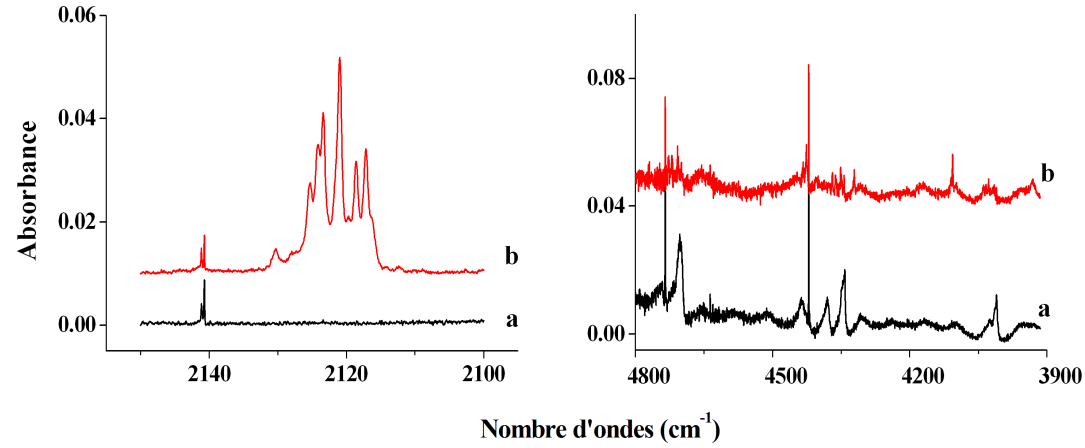


Figure III.2 – Apparition d'une bande intense à 2124 cm^{-1} et diminution des intensités des bandes de Ti_2 sous l'effet de recuit : a) Après dépôt de 90 min et b) Après Recuit à 11 K

III.1.1 Effet de la photochimie

Comme précédemment dans le chapitre C-II, nous avons effectué une série d'irradiation avec différents filtres dans le but de trouver la longueur d'onde adéquate ayant un effet sélectif sur cette bande intense à 2123 cm^{-1}. L'espèce responsable de cette bande, prénommée A, s'avère très sensible à la photochimie dans un domaine allant de 25 (Filtre Si couvrant la gamme de 0 - 9000 cm^{-1}) à 78 kcal/mol (27300 $cm^{-1} \equiv$ 365 nm).

La Figure III.3 montre un des effets d'irradiation effectuée avec un filtre dont la bande passante s'étend entre 830 et 780 nm où nous observons une photodissociation totale de cette espèce. Cette réduction de la molécule est souvent

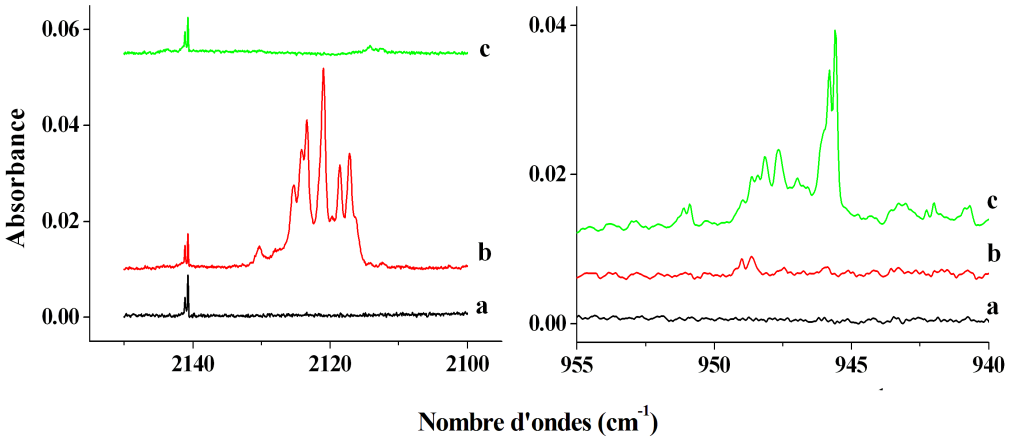


Figure III.3 – Illustration de la photo-conversion de l'espèce A en espèce B sous une irradiation dans le proche infrarouge

suivie d'une augmentation de la bande à 946 cm^{-1}, attribuée à une espèce prénommée B. Cette photo-production n'est néanmoins pas observée avec toutes les longueurs d'onde utilisées. Seulement les irradiations aux longueurs d'onde : $830 < \boldsymbol{\lambda_1} < 780$, $\boldsymbol{\lambda_2}$ =514 et $\boldsymbol{\lambda_3}$ =365 nm vérifient cette corrélation entre la photo-dissociation de A et la photo-production de B suggérant un phénomène de photo-conversion, vérifié et confirmé par une étude cinétique. Nous avons, en effet, suivi l'évolution des surfaces des bandes caractéristiques des deux espèces à 2123 cm^{-1} pour l'espèce A et 946 cm^{-1} pour l'espèce B sous l'effet d'irradiations. Toutefois, à cause d'une grande différence dans les coefficients d'absorption de ces deux bandes, les surfaces de la bande à 946 cm^{-1} ont été multipliées par un facteur de 8 pour compenser cette différence.

Au dessous d'une longueur d'onde de 514 nm (voir la Figure III.4) la conversion des deux espèces est un peu lente. La surface de la bande à 2123 cm^{-1} de l'espèce A est réduite à moitié au bout de 15 min. Mais même après 60 min d'irradiation la conversion n'est toujours pas totale.

Toutefois, à 365 nm, la conversion est beaucoup plus rapide, où la réduction totale de l'espèce a été faite au bout de 10 min d'exposition.

Cependant le taux de croissance de l'espèce B n'est pas identique au taux de disparition de l'espèce A par la longueur d'onde comprise en 830 et 760 nm (Figure III.5).

La réduction de cette dernière est généralement totale après environ 15 min d'irradiation alors que l'espèce B continue à croître ce qui mène à dire que l'espèce

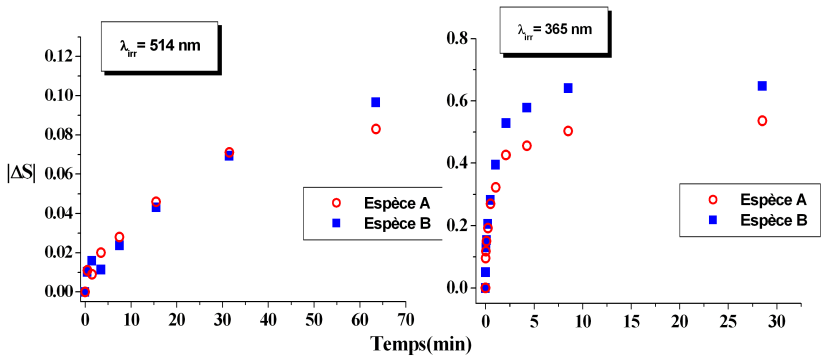


Figure III.4 – Évolution en fonction de temps de l'intensité des bandes à 2124 et 946 cm^{-1} sous l'effet des irradiations à 514 nm

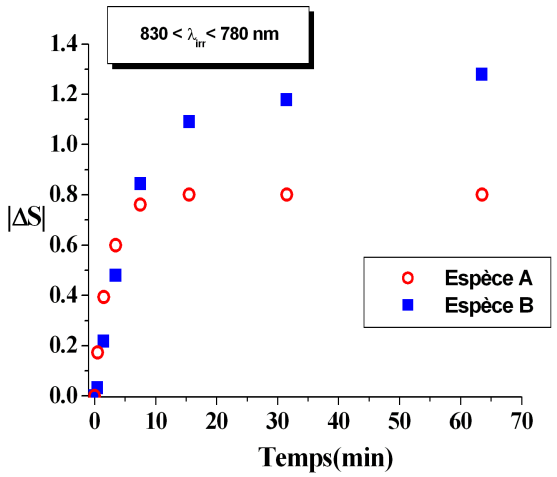


Figure III.5 – Évolution en fonction de temps de l'intensité des bandes à 2124 et 946 cm^{-1} sous l'effet des irradiations à $830 < \lambda < 780$ nm

A n'est pas le seul précurseur pour former l'espèce B.

Sous cet effet de photo-conversion, de nouvelles bandes, corrélées à la bande à 2123 cm^{-1} et à la bande à 946 cm^{-1} ont été déterminées. Cette dernière corrèle avec quatre nouvelles bandes qui ont poussé sous l'effet de la photochimie : 890, 779, 713 et 350 cm^{-1}, présentées dans la Figure III.6. Quant aux bandes qui ont un comportement similaire à la bande à 2123 cm^{-1} (apparaissant subitement après recuit et disparaissant après irradiation), une bande à 755 cm^{-1} et deux dans l'infrarouge lointain à 263 et 211 cm^{-1} semblent appartenir à l'espèce A. La détermination des atomes responsables de ces vibrations, l'étude isotopique que ce soit par les substitutions isotopiques de N_2O ou par la structure isotopique de l'atome de Ti s'avère nécessaire.

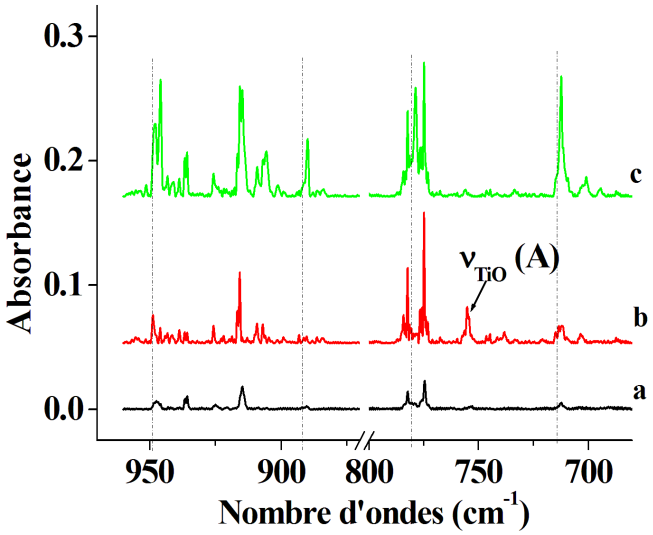


Figure III.6 – Les bandes caractéristiques de l'espèce B : a) Après dépôt, b) Après recuit à 11 K, c) Après irradiation dans le proche IR

III.1.2 Effets isotopiques

III.1.2.1 Espèce A

Les décalages isotopiques avec $^{15}N^{14}NO$ et $^{15}N_2O$ sont répertoriés dans le Tableau III.1 et illustrés dans la Figure III.7.

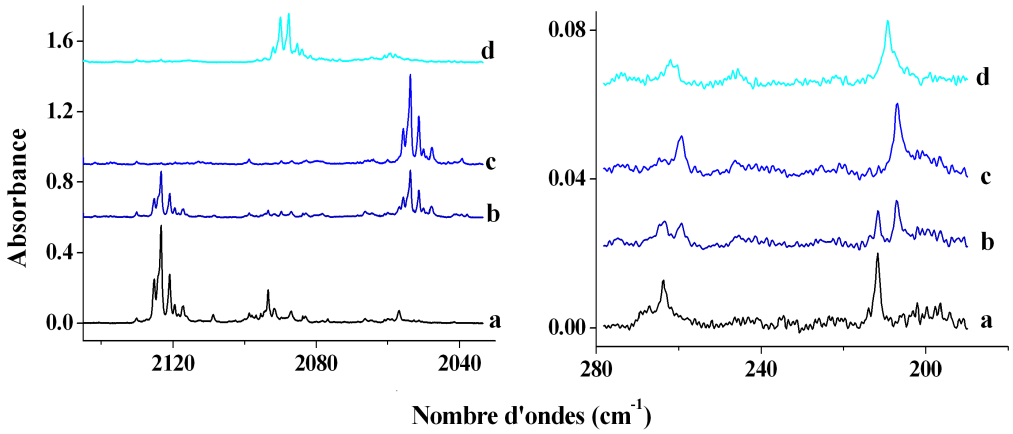


Figure III.7 – Les décalages isotopiques des bandes caractéristiques de l'espèce A , a) $^{14}N_2O$, b) $^{14}N_2O$ +^{15} N_2O, c) $^{15}N_2O$, d) $^{14}N^{15}NO$

En utilisant l'isotope $^{15}N^{15}NO$, nous observons le décalage de la bande à 2123 cm^{-1} vers 2054 cm^{-1} signifiant la présence d'un seul groupement N_2 dans cette molécule. Cependant, nous observons deux bandes avec l'isotope $^{15}N^{14}NO$ dû à

la non-équivalence des atomes d'azote, une preuve que ce groupement N_2 est coordonné en mode end-on à l'atome métallique.

Tableau III.1 – Les fréquences observées (en cm^{-1}) en matrice de néon pour l'espèce A avec les substituants isotopiques $^{14}N^{14}NO$, $^{14}N^{15}NO$ et $^{15}N^{15}NO$. Les intensités relatives entre parenthèses sont déterminées par rapport à la bande la plus intense

Mode	^{14}N-^{14}NO	^{14}N-^{15}NO	^{15}N-^{15}NO
$2\nu_1$	4183,1 (1)	– [a]	4048,0
ν_1	2123,4 (100)	2090,0 ; 2087,6	2053,7
ν_2	755,2 (3)	754,6	– [b]
ν_3	263,8 (2)	262,5 ; 260,7 [c]	259,6
ν_4	211,6 (3)	209,1	207

a. Non observée
b. Masquée par les bandes de $Ti_2^{15}N_2$
c. Valeurs déduites à partir d'un ajustement.

La bande à 755 cm^{-1} est toutefois insensible aux isotopes, ce qui conforte son attribution à la vibration TiO.

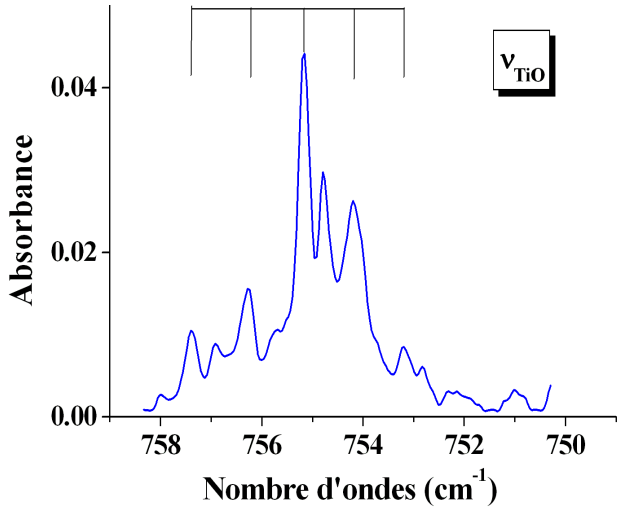


Figure III.8 – La structure isotopique de Ti dans la vibration TiO de l'espèce A

En effet, la présence de trois sites, à 757,4, 756,2 et 753,2 cm^{-1} , à coté de la bande à 755 cm^{-1} avec des intensités relatives de 0,23, 0,22, 1 et 0,15 respectivement suggère la contribution de deux atomes de Ti dans cette vibration, dont les intensités relatives calculées sont 0,22, 0,20, 1 et 0,14 respectivement pour

$^{46}Ti^{48}Ti/^{47}Ti^{48}Ti/^{48}Ti^{48}Ti/^{50}Ti^{48}Ti$.
Un quatrième isotope, correspondant à $^{49}Ti^{48}Ti$ s'avère présent sous une autre bande.

Finalement, dans la zone d'infrarouge lointain, les deux bandes observées à 263 et 211 cm^{-1} présentent le même décalage isotopique avec $^{15}N^{14}NO$ signalant la contribution de l'atome N dans ces vibrations.

III.1.2.2 Espèce B

L'attribution de cinq bandes dans l'infrarouge moyen et lointain à une espèce commune a été également effectuée à partir de leur rapport d'intensité constant indépendamment des conditions expérimentales. Leur comportement vis à vis des substitutions isotopiques est évidemment différent, tout dépend de la contribution ou non de l'atome N dans ces vibrations. Les décalages isotopiques avec $^{15}N^{14}NO$ et $^{15}N_2O$ sont répertoriés dans le Tableau III.2 et illustrés dans la Figure III.9 et Figure III.11.

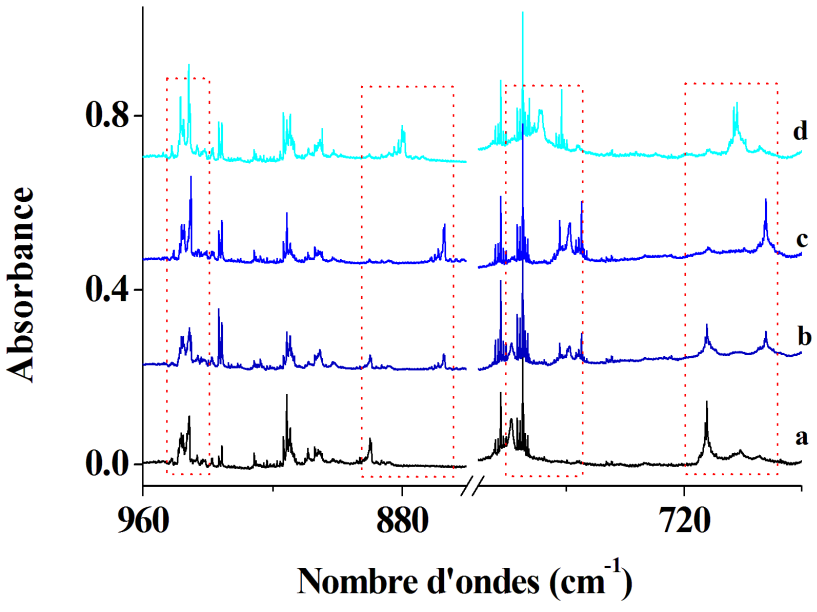


Figure III.9 – Les décalages isotopiques des bandes caractéristiques de l'espèce B , a) $^{14}N_2O$, b) $^{14}N_2O$ +$^{15}N_2O$, c) $^{15}N_2O$, d) $^{14}N^{15}NO$

- $\boldsymbol{\nu_1}$ (**946,0** cm^{-1}). Cette bande est presque insensible aux substitutions isotopiques, avec de très faible décalages de 0,1 et 0,4 cm^{-1} avec $^{15}N^{14}NO$

et $^{15}N_2O$ respectivement. Nous l'avons donc attribuée à un mode d'élongation $Ti-O$. L'espacement isotopique observé correspond au décalage entre $^{46}Ti/^{48}Ti$,$^{48}Ti/^{49}Ti$ et $^{49}Ti/^{50}Ti$ respectivement de 5,3/2,5/2,4 cm^{-1}. Ces décalages sont bien proches des valeurs trouvées pour la molécule TiO libre piégée dans la matrice de néon. L'isotope ^{47}Ti n'est pas observé car il se trouve parfaitement sous un des isotopes de second site à 948,6 cm^{-1}. Le rapport d'intensité entre ces composantes isotopiques $^{46}Ti/^{48}Ti/^{49}Ti/^{50}Ti$ est 0,11/1/0,088/0,079 et proche de celui caractéristique d'un seul atome de Ti (0,11/1/0,07/0,07).

- **ν_2 (890,3 cm^{-1}).** Des décalages de 10,3 et 22,7 cm^{-1} sont observés avec respectivement $^{15}N^{14}NO$ et $^{15}N_2O$ et montre l'attribution de l'atome N dans cette vibration. De plus, une fine structure d'isotope de Ti est de même observée autour de cette bande.

  Les cinq sites principaux sont observés à 894,5/892,4/890,3/888,3/886,3 cm^{-1} pour respectivement $^{46}Ti/^{47}Ti/^{48}Ti/^{49}Ti/^{50}Ti$. Les intensités relatives sont égales à 0,11/0,10/1/0,07/0,06 correspondant à la contribution d'un seul atome de Ti. Cette vibration est suggérée être une élongation $Ti-N$.

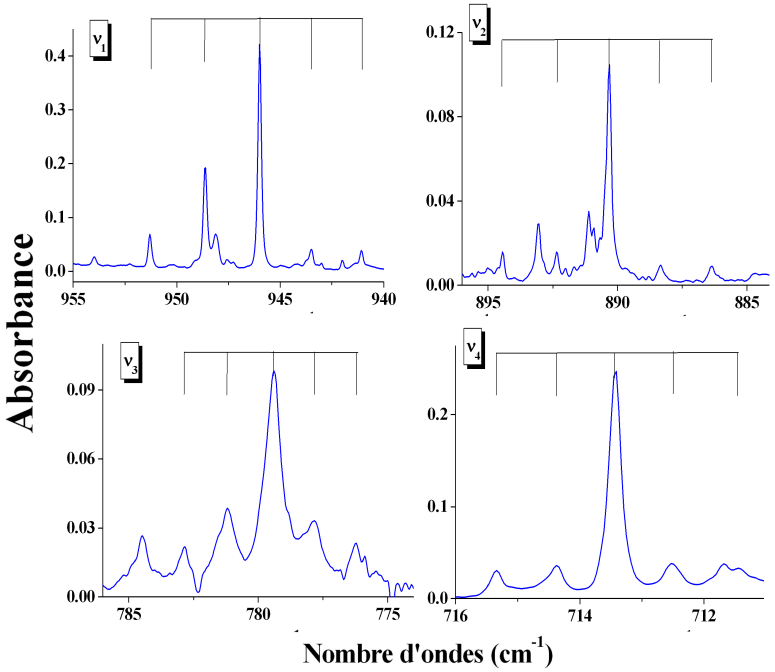


Figure III.10 – Structures isotopiques de Ti observées pour l'espèce B

- **ν_3 (779,5 cm^{-1}).** Cette bande de vibration est caractérisée par un compor-

tement similaire à la précédente $\boldsymbol{\nu_2}$. Avec les deux substituants isotopiques, elle présente des décalages de 10,4 et 19,8 cm^{-1}. Comme cette bande est constituée d'une multitude de pics et est présente entre les bandes de vibration propres à la molécule Ti_2N_2 (782 et 775 cm^{-1})[166,168], une soustraction de cette dernière nous a permis de dévoiler une structure isotopique de Ti. Cette structure est beaucoup plus claire et mieux identifiable, avec un décalage entre deux sites successifs de 1,6 cm^{-1}, lorsque nous utilisons l'isotope $^{15}N^{14}NO$ comme le montre la Figure III.10. Le rapport d'intensité relatives des sites isotopiques est en accord avec le rapport attendu quand deux atomes de Ti sont impliqués dans la vibration (0,22/0,20/1/0,15/0,14). Ils se trouvent égaux à 0,26/1/0,14/0,12 pour respectivement $^{47}Ti^{48}Ti/^{48}Ti^{48}Ti/^{50}Ti^{48}Ti$. Le site isotopique $^{46}Ti^{48}Ti$ se trouve sous une bande de vibration de Ti_2N_2. Par conséquent, cette vibration appartenant à la région $Ti-N$ et impliquant un atome de N et deux atomes de Ti est caractéristique d'une élongation $Ti-N-Ti$.

- $\boldsymbol{\nu_4}$ (**713,4** cm^{-1}). Des décalages isotopiques de 10,2 et 20,1 cm^{-1} sont déterminés pour respectivement $^{15}N^{14}NO$ et $^{15}N_2O$, comparable aux deux précédentes vibrations avec également la présence d'une structure isotopique de Ti avec un décalage entre deux composantes successives de presque 1 cm^{-1}. Un quintet est en effet mesuré à 715.4/714.4/713.4/712.5/711.4 cm^{-1} avec un rapport d'intensité suggérant un seul atome de Ti. Cette vibration serait comme la $\boldsymbol{\nu_2}$ une élongation $Ti-N$.
- $\boldsymbol{\nu_5}$ (**349,7** cm^{-1}). Cette cinquième transition fondamentale observée à 350 cm^{-1} avec aucune structure isotopique de Ti, décale de 3,6 et 7,9 cm^{-1} avec les deux substituants isotopique de N_2O.

Tableau III.2 – Les fréquences observées (en cm^{-1}) en matrice de néon pour l'espèce B avec les substituants isotopiques $^{14}N^{14}NO$, $^{14}N^{15}NO$et $^{15}N^{15}NO$. Les intensités relatives entre parenthèses sont déterminées par rapport à la bande la plus intense.

Mode	^{14}N-^{14}NO	^{14}N-^{15}NO	^{15}N-^{15}NO
$\boldsymbol{\nu_1}$	946.0 (78)	945.9	945.6
$\boldsymbol{\nu_3}$	890.3 (24)	880.0	867.6
$\boldsymbol{\nu_3}$	779.5 (51)	769.1	759.7
$\boldsymbol{\nu_4}$	713.4 (100)	703.2	693.3
$\boldsymbol{\nu_5}$	349.7 (27)	346.1	341.8

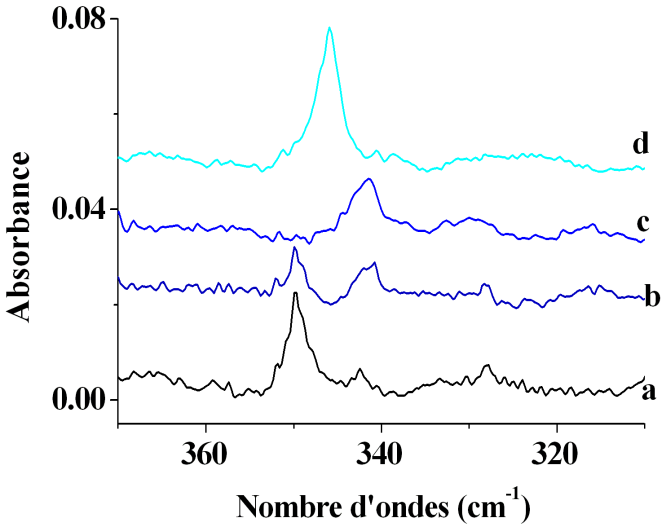


Figure III.11 – Les décalages isotopiques des bandes caractéristiques de l'espèce B , a) $^{14}N_2O$, b) $^{14}N_2O + ^{15}N_2O$, c) $^{15}N_2O$, d) $^{14}N^{15}NO$

Une attribution précise de ces modes de vibration sera effectuée par le biais des calculs théoriques, dans la prochaine section.

Il est à noter que l'espèce B, étant un produit de la photo-conversion de l'espèce A, est aussi observée juste après dépôt par la bande à 946 $\mathbf{cm^{-1}}$. En effet, pour comprendre cet observation immédiate après dépôt, il est important de rappeler que pendant le processus de dépôt de 90 min, l'échantillon est soumis à une irradiation "involontaire" émise par le filament Ti/Mo chauffé à 1800 K. A cette température élevée, le filament émet significativement dans le proche infrarouge, une énergie, précédemment montrée, très efficace pour la conversion de l'espèce A à B. En effet, toute la quantité de l'espèce A formée après dépôt est directement transformée sous l'effet de cette irradiation "involontaire" à l'espèce B.

III.1.3 Conclusion

A la lumière de l'analyse des données expérimentales concernant la réaction $Ti_2 + N_2O$, nous avons donc mis en évidence la formation de deux produits contenant chacun deux centres métalliques. Les spécificités de chacune des deux espèces peuvent être résumées de la façon suivante :

* L'espèce A, caractérisée principalement par une bande très intense à 2123

cm^{-1}, est absente après dépôt et n'apparait qu'après recuit à plus de 11 K. La formation de ce composé est accompagnée par la décroissance de l'intensité des bandes de de Ti_2. En parallèle, l'observation d'une bande à 755 cm^{-1} qui corrèle avec la bande à 2123 cm^{-1} et qui présente une structure isotopique à deux Ti, nous a permis de considérer le produit A comme un groupement N_2 coordonné en mode "end-on" à une molécule Ti_2O.

* Quant à l'espèce B, elle est principalement caractérisée par une bande à 946 cm^{-1} faiblement présente après dépôt et largement formée après une photo-conversion de l'espèce A avec $\lambda_{irr} < 830$ nm. L'effet isotopique sur les cinq modes fondamentaux observés pour cette espèce sont :
  - la bande à 946 cm^{-1} caractéristique de la vibration $Ti - O$ ne présente qu'un seul atome de Ti,
  - la vibration à 779 cm^{-1} dont deux atomes de Ti et un atome de N y sont impliqués
  - les vibrations à 713, 779 et 890 cm^{-1} avec de larges décalages isotopiques, proches de celles observées pour la molécule Ti_2N_2

  Nous soulignons qu'aucune bande de vibration $N - N$ ne corrèle avec ces cinq fondamentales.

  Une structure cyclique Ti_2N_2 avec un atome d'oxygène accroché sur l'un des Ti est donc suggérée pour l'espèce B.

III.2 Résultats théoriques

Les observations expérimentales nous indiquent la présence d'une espèce intermédiaire méta-stable formée d'un groupement N_2 accroché sur une molécule de Ti_2O. Comme cette espèce est considérée comme un précurseur principal d'une deuxième espèce plus stable, nous nous intéressons à étudier dans un premier temps les propriétés électroniques, géométriques et topologiques de l'entité Ti_2O. Une étude détaillée des deux produits observés sera ensuite discutée.

III.2.1 Propriétés électroniques de Ti_2O

La présence de deux atomes de Ti dans la molécule Ti_2O pourrait lui procurer un caractère multiréférence non négligeable. Pour cette raison, nous abordons

cette molécule tout d'abord avec des méthodes CASSCF et CASPT2 pour fournir des données de référence nécessaires au choix de la fonctionnelle adaptée.

N'ayant aucune information sur la structure géométrique et électronique de l'état fondamental, une étude préliminaire par les fonctionnelles les plus populaires, UTPSSTPSS, UTPSSh, UB3LYP et UPBE1PBE, a été effectuée dans le formalisme non-restreint. Le Tableau III.3 regroupe les résultats énergétiques et géométriques de chaque état de spin par chacune de ces fonctionnelles.

Tableau III.3 – Les énergies relatives (en kcal/mol) et les paramètres géométriques (distances r en Å et angles $\widehat{TiOTi}$ en °) de quatre états de spin attendus pour la molécule Ti_2O

Spin		Singulet	Triplet	Quintuplet	heptuplet
TPSSTPSS	E($\langle S^2 \rangle$)	0.0 (0.685)	-0.03	+2.4	+16
	r_{Ti-O}	1.846	1.846	1.840	1.825
	$\widehat{TiOTi}$	69.5	70.3	81.1	180.
TPSSh	E($\langle S^2 \rangle$)	0.0 (2.203)	+4.1	+3.6	+6.1
	r_{Ti-O}	1.837	1.842	1.893 ; 1.750	1.830
	$\widehat{TiOTi}$	91.2	69.2	97.1	180.
B3LYP	E($\langle S^2 \rangle$)	0.0 (2.288)	+32.8	+11.5	+12.9
	r_{Ti-O}	1.841	1.844	1.912 ; 1.738	1.84
	$\widehat{TiOTi}$	95.2	68.6	104.4	180.
PBE1PBE	E($\langle S^2 \rangle$)	0.0 (2.524)	+45.8	+21.4	+8.3
	r_{Ti-O}	1.848	1.832	1.907 ; 1.724	1.825
	$\widehat{TiOTi}$	99.3	67.6	104.0	180.

Dans le formalisme non-restreint, comme les fonctions d'onde ne sont pas des fonctions propres des spins, nous les désignons en fonction de M_S : "singulet" pour $M_S = 0$, "triplet" pour $M_S = 1$ etc. Nous remarquons que seul l'état heptuplet est un état pur.

A partir des résultats présentés dans le Tableau III.3, nous notons que la valeur de $\langle S^2 \rangle$ de l'état de spin singulet est différente de la valeur théorique ($\langle S^2 \rangle = 0$) indiquant la présence d'une instabilité RHF/UHF au niveau de la fonction d'onde SCF. L'ordre de stabilité des quatre états de spin ainsi que les paramètres géométriques diffèrent d'une fonctionnelle à une autre. Seul l'état heptuplet, ayant une fonction d'onde pure, est décrit de la même façon avec toutes les fonctionnelles pour donner une molécule parfaitement linéaire.

III.2.1.1 Etude CASSCF - CASPT2

Avec une longueur moyenne de la liaison r_{Ti-O} égale à 1,84 Å, nous déterminons les courbes des surfaces de potentiel de chaque état de spin avec les méthodes multi-référence, en fixant la longueur de liaison et en faisant varier l'angle $\widehat{TiOTi}$ de 60 à 180° tout en maintenant la symétrie en C_{2v}. Les calculs CAS ont été faits avec la base ANO-RCC incluant l'effet relativiste avec un espace actif de 6 électrons dans 12 orbitales. Un calcul primaire a été réalisé avec CASSCF pour chaque symétrie de spin ensuite une prise en compte de la corrélation dynamique a été faite par la méthode CASPT2. Au niveau CASSCF (voir Figure III.12), incluant essentiellement la corrélation statique, tous les états de spin présentent un minimum global à la forme linéaire. L'ajout de la corrélation dynamique, au ni-

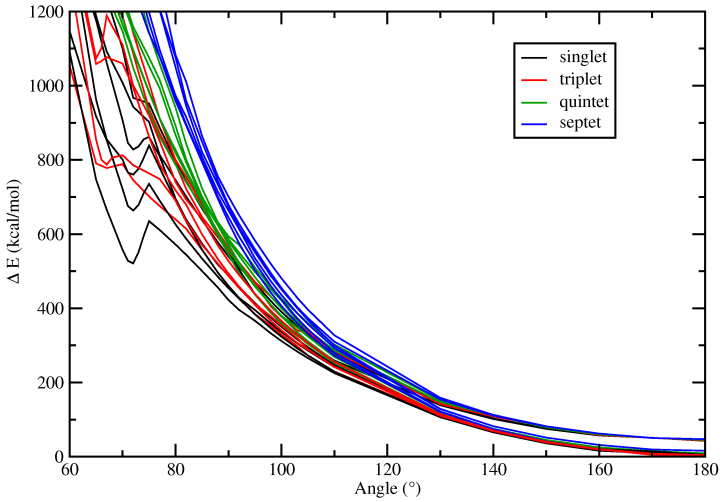


Figure III.12 – Les courbes de surface de potentiel de la molécule Ti_2O dans les quatre états de spin possibles déterminées au niveau CASSCF.

veau CASPT2, modifie considérablement l'énergie électronique pour chaque état, comme le montre la Figure III.13. Nous observons un abaissement d'énergie pour les états de spin singulet, triplet et quintuplet pour donner un minimum local pour le quintet et un minimum global pour le singulet et le triplet. En effet, l'état fondamental est maintenant un singulet coudé avec $\widehat{TiOTi}$ = 72° d'environ 9 kcal/mol plus bas en énergie que la forme linéaire. Le triplet le plus stable se trouve à la même géométrie que le singulet.

A $\widehat{TiOTi}$ = 72°, les deux atomes de Ti sont suffisamment proches pour partager les électrons formant ainsi trois liaisons : une liaison σ et deux liaisons π avec des indices de liaisons respectifs 0,75, 0,74 et 0,92. La Figure III.14 illustre les

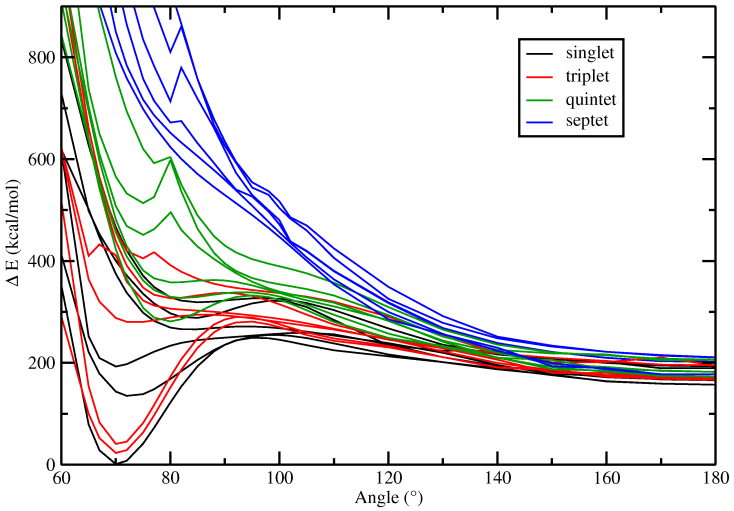


Figure III.13 – Les courbes de surface de potentiel de la molécule Ti_2O dans les quatre états de spin possibles déterminées au niveau CASPT2.

orbitales calculées au niveau CASPT2. Les indices de liaison sont calculés comme $(n^b - n^{ab})/2$ avec n^b et n^{ab} sont respectivement la population de l'orbitale liante et anti-liante pour une liaison donnée. Il est intéressant de mentionner que la force de l'orbitale σ est plus faible que celle de l'orbitale $\pi_{||}$ parce que cette dernière est stabilisée par une interaction liante avec l'atome d'oxygène. La formation d'une triple liaison est possible uniquement à l'état singulet et moins à l'état triplet mais absolument pas à l'état heptuplet ayant une configuration dominante avec six couches ouvertes.

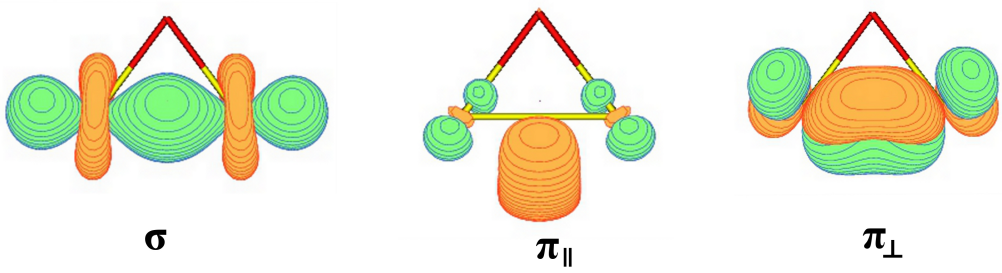


Figure III.14 – Schéma des orbitales impliquées dans la triple liaison entre les deux atomes de Ti

La fonction d'onde de l'état fondamental singulet est principalement portée par un déterminant à couche fermée avec un poids de 70% signifiant un très fort caractère multi-référence. L'introduction de la corrélation dynamique par les

calculs CASPT2 favorise la configuration coudée car la triple liaison est hautement corrélée.

Étant donné l'ordre de stabilité des différents états de spin de la molécule Ti_2O, nous ne nous intéressons par la suite qu'aux états singulet et triplet, les deux états de spin les plus bas en énergie. Une optimisation de la géométrie au niveau CASPT2 est donc imposée pour ces deux états de spin afin d'établir des données de référence pour calibrer la fonctionnelle DFT adéquate. Par conséquent, nous obtenons un état singulet avec une liaison $r_{\boldsymbol{Ti-O}}$ égale à 1,834 Å et $\widehat{\boldsymbol{TiOTi}}$ = 71,8°. Le triplet est caractérisé par une distance $r_{\boldsymbol{Ti-O}}$ et un angle $\widehat{\boldsymbol{TiOTi}}$ légèrement modifiés (1,835 Å et 71,7°). La différence d'énergie entre ces deux états optimisés est de 0,96 kcal/mol.

III.2.1.2 Étude DFT

Les données fournies par l'étude CASSCF/CASPT2 sur Ti_2O qui vont nous permettre de procéder au choix de la fonctionnelle la plus adéquate pour la suite de cette étude sont résumées comme suit :

1. L'état électronique fondamental est un état singulet avec une triple liaison entre les deux atomes de Ti dans une géométrie coudée à symétrie $\boldsymbol{C_{2v}}$.
2. Le premier état excité correspond à un état triplet à une structure coudée à symétrie $\boldsymbol{C_{2v}}$. Il se situe à 0,96 kcal/mol au-dessus de l'état fondamental.
3. L'angle $\widehat{\boldsymbol{TiOTi}}$ à la géométrie d'équilibre est très proche de 72° pour les deux premiers états électroniques, singulet et triplet.
4. Les états quintuplet et heptuplet sont dans une géométrie linéaire (groupe $\boldsymbol{D_{\infty h}}$) et se trouvent au-dessus des états singulet et triplet coudés d'environ 11 kcal/mol.

En se basant sur ces considérations, nous avons entrepris l'étude de la structure coudée $\boldsymbol{C_{2v}}$ pour les deux états "singulet" et "triplet" à l'aide de plusieurs fonctionnelles d'échanges et de corrélation. De plus, dans le but de tenir compte du caractère multiréférence de l'état singulet, nous avons utilisé l'approche "Broken-Symmetry".

Dans une première étape nous avons abordé l'effet de l'échange Hartree-Fock (non local) sur la performance des fonctionnelles de la densité. La Figure III.15 permet de comparer les résultats d'optimisations obtenus avec les fonctionnelles

hybrides UTPSSh, UB3LYP et UPBE1PBE (avec respectivement 10, 20 et 25% de HF) avec les données de référence. Il est à noter que tous les états sont optimisés en partant d'une géométrie coudée à symétrie C_{2v}. Cependant, la géométrie optimisée de l'état heptuplet converge vers une structure linéaire. Les énergies relatives sont calculées en considérant l'énergie de l'état "singulet" comme référence.

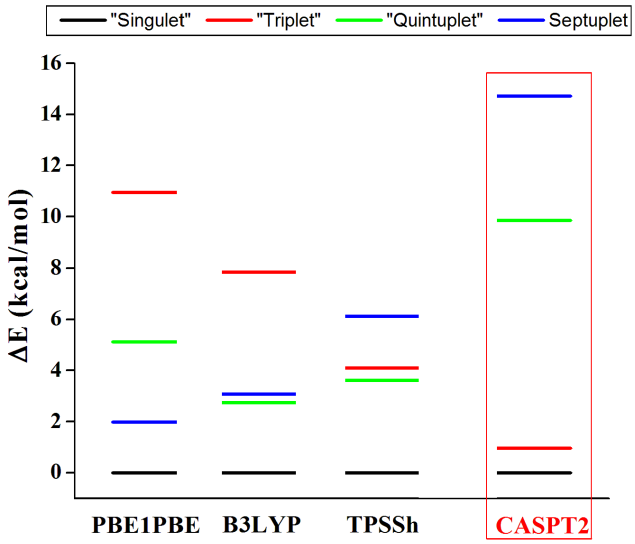


Figure III.15 – La stabilité relative des différents états de spin de la molécule Ti_2O par rapport à l'état "singulet"

La Figure III.15 montre qu'aucune des fonctionnelles hybrides ne reproduit l'ordre de stabilité ou l'écart énergétique "Singulet"/"Triplet" obtenus par la méthode CASPT2. De plus, l'angle $\widehat{TiOTi}$ de l'état de "singulet" calculée est bien plus grand que par rapport la valeur optimisée par CASPT2 : 91, 95 et 99° avec respectivement TPSSh, B3LYP et PBE1PBE versus 72° avec CASPT2. Par conséquent, nous excluons l'utilisation des fonctionnelles hybrides dans notre étude, une affirmation en accord avec des études antérieures sur des états "singulet" à couches ouvertes.[10,169–175].

Nous avons également optimisé la géométrie de Ti_2O en utilisant onze fonctionnelles pures appartenant aux familles de GGA et meta-GGA et une base de qualité triple-ζ de Pople, que nous avons nommé comme dans l'étude précédente Pop(2d). Ces fonctionnelles choisies incluent les plus populaires telles que BLYP, BB95, BP86, BPW91, mPWPW91, PW91PW91, OB95, OPBE, TPSSTPSS et M06L. Comme les états quintuplet et heptuplet se trouvent hauts en énergies

par rapport aux états singulet et triplet, nous nous intéressons uniquement à la bonne description des états “singulet” et “triplet” comme étant deux états quasi-dégénérés. Les résultats énergétiques obtenus sont reportés sur la Figure III.16.

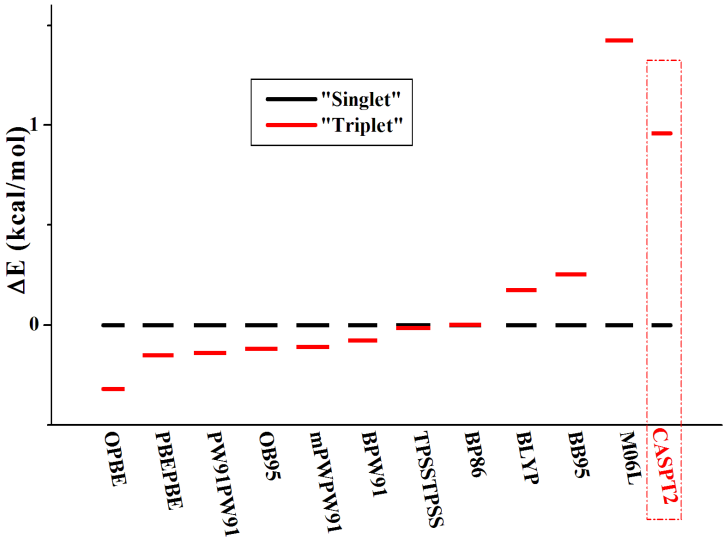


Figure III.16 – Comparaison de la stabilité énergétique des deux états électroniques les plus bas de la molecule Ti_2O

Au regard des résultats obtenus, nous pouvons classer les fonctionnelles utilisées en deux groupes :

1. Un groupe de fonctionnelles, comprenant TPSSTPSS, BPW91, mPWPW91, PW91PW91, OB95, OPBE et PBEPBE, donne l’état “triplet” plus stable que l’état “singulet”, en contradiction avec notre résultat de référence.
2. Un groupe de fonctionnelle (M06L, BB95, BLYP et BP86) donne le bon ordre de stabilité établie par la méthode CASPT2. L’écart énergétique “singulet”/”triplet” est égal à 1,4, 0,38, 0,2 et 0 kcal/mol respectivement pour M06L, BB95, BLYP et BP86.

Cette analyse montre que la fonctionnelle M06L est la seule fonctionnelle qui reproduit au mieux aussi bien l’écart énergétique que les paramètres géométriques le plus fidèlement vis-à-vis des données de référence. La longueur de la liaison Ti−O optimisée par M06L est de 1,844 Å (vs. 1,834 Å) et l’angle $\widehat{TiOTi}$ égale à 69,6° (vs. 71,8°).

Comme l’optimisation a été effectuée dans le formalisme non-restreint à symétrie brisée, l’état “singulet” optimisé est, comme attendu, un état contaminé ($\langle S^2 \rangle$

= 0,7). Dans le but de fournir une analyse approfondie sur la fonction d'onde contaminée, nous déterminons les occupations des orbitales naturelles (NOON). La fonction d'onde obtenue contient 25 orbitales doublement occupées et deux orbitales, de nature liante, partiellement occupées (26^{e} et 27^{e} orbitales) avec respectivement 1,55 et 0,45 électrons. Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre B-II, la présence de deux orbitales partiellement occupées suggère que la fonction d'onde non-restreinte du "singulet" contaminé ($\boldsymbol{\Psi^S_{BS}}$) pourrait être écrite sous forme d'une combinaison linéaire de deux états de spin purs relatifs aux états singulet et triplet :

$\boldsymbol{\Psi^S_{BS} = a_S \Psi^S + a_T \Psi^T}$ avec $\boldsymbol{a_S + a_T = 1}$

$\boldsymbol{\Rightarrow \langle S^2 \rangle = a_S^2 \langle \Psi^S | S^2 | \Psi^S \rangle + a_T^2 \langle \Psi^T | S^2 | \Psi^T \rangle}$

$\boldsymbol{\Rightarrow a_S}$=0,803 et $\boldsymbol{a_T}$=0,595.

Pour représenter ce "singulet" contaminé, nous avons suivi une suggestion donnée par Himmel *et al.*[166] qui consiste à utiliser la notation $\boldsymbol{^{(1)}\Lambda}$ pour signifier un "singulet" contaminé. La multiplicité entre parenthèses indique uniquement l'état avec $\boldsymbol{\langle S_z \rangle} = 0$. Par conséquent, l'état électronique fondamental de la molécule Ti_2O dans sa symétrie spatiale $\boldsymbol{C_{2v}}$ est désigné par $\boldsymbol{^{(1)}A_1}$.

III.2.1.3 Analyse topologique

L'étude topologique de la molécule Ti_2O a été effectuée par l'approche AIM et l'approche ELF.

Analyse AIM Le Tableau III.4 regroupe les différents paramètres déterminés par cette approche pour les molécules Ti_2, TiO et Ti_2O.

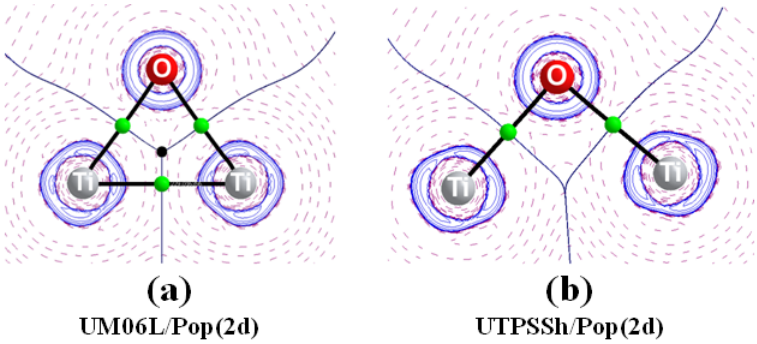
Le système Ti_2O est constitué de trois BCP avec un laplacien ($\boldsymbol{\nabla^2 \rho}$) positif pour chacun des trois BCP, indiquant une interaction à couche fermée pour les trois couples d'atomes : Ti—Ti et deux Ti—O. Cependant les valeurs négatives de H(r) aux trois points critiques de liaison suggèrent qu'il s'agit des liaisons à caractère partiellement covalent.

A partir des valeurs de l'ellipticité ($\boldsymbol{\epsilon}$) répertoriées dans le Tableau III.4, nous constatons que la plus grande valeur d'ellipticité est celle du point critique Ti−Ti. Ceci indique clairement que la liaison Ti − Ti est fortement diffuse et asymétrique autour de l'axe Ti − Ti. Quant aux deux liaisons Ti − O, la délocalisation est légèrement faible car l'ellipticité y est plus faible.

Tableau III.4 – Les informations topologiques (ρ, $\nabla^2\rho$, H(X,Y) et ϵ de tous les BCPs(X, Y) et le RCP(O, Ti, Ti) calculés au niveau M06L/Pop(2d). (X= Ti, Y= Ti, O)

		$^3Ti_2$	^3TiO	$^{(1)}Ti_2O$
BCP(Ti, Ti)	ρ; $\nabla^2\rho$ H ; ϵ	0,13 ; 1,04 -0,04 ; 0,00	-	0,12 ; 0,33 -0,05 ; 0,62
BCP(Ti, O)	ρ; $\nabla^2\rho$ H ; ϵ	-	0,26 ; 0,91 -0,17 ; 0,00	0,14 ; 0,66 -0,04 ; 0,28
RCP(O, Ti, Ti)	ρ; $\nabla^2\rho$ H ; ϵ	-	-	- 0,09 ; 0,37 -0,02 ; -
Charges atomiques	Q(Ti)/Q(O)	22/ -	21,1/8,9	21,4/9,2

Finalement, il est intéressant de signaler que l'analyse de la liaison chimique est une analyse complémentaire au calcul de fonction d'onde qui pourrait aider à comprendre la bonne ou la mauvaise description d'un système donné par une fonctionnelle donnée. Comme il a été montré plus haut, la description énergétique et géométrique de la molécule fournie par les fonctionnelles hybrides sont erronées. Comme le montre la Figure III.17, le BCP(Ti, Ti) et RCP(O, Ti, Ti) disparaissent quand nous utilisons la fonctionnelle TPSSh ce qui explique naturellement l'ouverture de l'angle $\widehat{TiOTi}$ et l'augmentation de la longueur de la liaison Ti – Ti.



(a) **UM06L/Pop(2d)** **(b)** **UTPSSh/Pop(2d)**

Figure III.17 – Les cartes de contours Laplacien du système Ti_2O calculées par deux fonctionnelles DFT : M06L et TPSSh. Le contour en bleu pour $\nabla^2\rho < 0$ et le contour rouge pour $\nabla^2\rho > 0$

Analyse ELF La topologie ELF, schématisée dans la Figure III.18, montre clairement la présence de deux bassins monosynaptiques V(Ti) et un disynaptique V(Ti, Ti). Ce dernier se divise en deux bassins à partir de $\eta = 0{,}75$. Les bassins de valence monosynaptiques disparaissent quand $\eta = 0{,}73$ et les bassins

disynaptiques disparaissent quand $\boldsymbol{\eta} = 0{,}95$. Cette dernière valeur proche de 1 signifie un fort appariement électronique dans le bassin V(Ti, Ti).

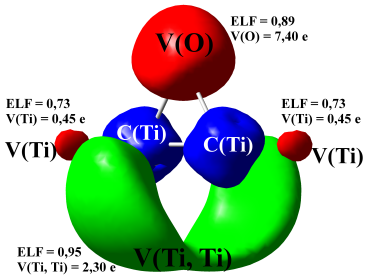


Figure III.18 – La topologie ELF de la molécule Ti_2O

Les bassins de valence sont les meilleurs sites nucléophiles dans une molécule. L'analyse de ces bassins nous permet de prédire la voie la plus favorable d'accrochage d'un ligand lorsqu'il interagit avec Ti_2O. En effet, la valeur de l'isosurface ELF ainsi que sa population électronique nous permet de constater au moins trois types de sites pour la coordination d'un ligand à la molécule Ti_2O :

1. Une coordination par l'un des attracteurs V(Ti), conduisant au complexe le moins stable.
2. Une coordination par le bassin disynaptique V(Ti, Ti), conduisant au complexe le plus stable.
3. Une coordination mixte entre les attracteurs V(Ti) et V(Ti, Ti), conduisant à la formation de complexe à stabilité énergétique moyenne.

Ces cas de figures seront traités par la suite dans l'étude de réactivité de Ti_2O avec N_2.

III.2.2 Réactivité de Ti_2O avec N_2

Nous avons étudié les différentes structures possibles pour les produits de la réaction entre Ti_2O et N_2. En effet, les caractéristiques topologiques ELF de Ti_2O, étudiées précédemment, nous permettent de considérer trois catégories de structures pour le système $Ti_2O - N_2$:

1. Une catégorie où la molécule N_2 s'accroche dans l'un des bassins monosynaptiques V(Ti). Deux structures dans cette catégorie sont optimisées : S1 et S2.

2. Quand l'un des deux atomes d'azote de la molécule N_2 interagit avec le bassin di-synaptique V(Ti, Ti) et l'autre N avec V(Ti), la structure S3 est ainsi formée.
3. L'accrochage des deux N sur le bassin V(Ti, Ti) donne trois structures : S4, S5 et S6.

Toutes ces géométries optimisées au niveau M06L/Pop(2d) sont illustrées dans la Figure III.19. Comme le système Ti_2O présente deux états électroniques quasi-dégénérés, nous avons optimisé toutes les géométries à l'état de spin "singulet" et "triplet". Les longueur des liaisons sont exprimés en Å et les angles sont en degrés. L'énergie D_0 (en kcal/mol) correspond à l'énergie de dissociation calculée par rapport aux deux entités libres : N_2 et Ti_2O.

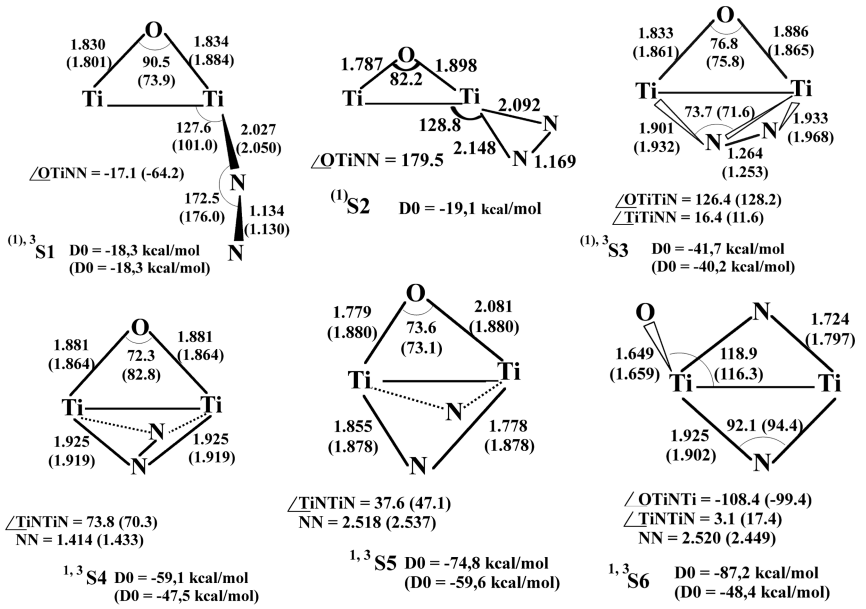


Figure III.19 – Les paramètres géométriques et les énergies de dissociations optimisés au niveau M06L/Pop(2d) pour les deux états "singulet" et "triplet". Les paramètres optimisés de l'état triplet sont entre parenthèses

Du point de vue énergétique :

- S1 est la structure la moins stable, pour laquelle les états "singulet" et "triplet" sont dégénérés.
- La structure S2 a un état "singulet" un peu plus stable que la structure S1. L'optimisation de S2 à état "triplet" converge vers la structure S3.
- Le structure S3, plus stable que S1 et S2, représente un état singulet de 1,5 kcal/mol plus bas en énergie que l'état triplet.

- La troisième famille de structure, dont l'accrochage de N_2 a été fait par le bassin disynaptique, représente la structure la plus stable, avec un écart "singulet"/"triplet" non négligeable (11,6 kcal/mol pour S4, 15,2 kcal/mol pour S5 et 39,8 kcal/mol pour S6) .
- Les structures S1, S2 et S3 ont un état singulet contaminé (avec $\langle \boldsymbol{S^2} \rangle$ égale à 0,85, 1,4 et 0,61 respectivement pour S1, S2 et S3) tandis que S4, S5 et S6 ont un état singulet pur.

Toutefois, comme nous l'avons signalé dans la section expérimentale, le diatomique Ti_2 réagit spontanément avec N_2O à basse température et conduit à la rupture de la liaison $N-O$ menant initialement à la formation d'un complexe intermédiaire formé des deux entités : Ti_2O et N_2. Ce complexe se transforme, avec un apport énergétique d'au moins de 34 kcal/mol, en une deuxième espèce plus stable. D'après les prédictions expérimentales sur les géométries de ces deux espèces observées, nous ne nous intéressons par la suite de cette étude théorique qu'aux structures S1, pour l'espèce A, et S6, pour l'espèce B.

La contamination de spin de la structure S1 et la dégénérescence de ses états "singulet" et "triplet" nous confirment le caractère multiréférence de la fonction d'onde "singulet". Par conséquent, pour s'assurer de la fiabilité des résultats obtenus avec la fonctionnelle M06L, nous avons également optimisé les géométries des deux espèces observées, au niveau CASPT2 avec un espace actif CAS(4,4) pour la structure S1 et CAS(2,1) (qui revient à un calcul MP2) pour l'espèce S6, ayant un état singulet pur.

Comme l'illustre la Figure III.20, les paramètres structuraux obtenus au niveau de CASPT2 sont reproduits d'une manière très satisfaisante par l'optimisation avec le modèle M06L/Pop(2d). L'écart énergétique entre les deux structures est égale à 70,4 kcal/mol avec la méthode M06L/Pop(2d), très proche du résultat de CASPT2 (68 kcal/mol). Ce bon accord entre les résultats d'optimisation par CASPT2 et M06L nous permet de s'assurer de la bonne performance de la fonctionnelle de Truhlar pour nos systèmes à caractère multi-référence. La description de nos deux composés sera donc poursuivie au niveau de calcul M06L/Pop(2d).

La structure S1 étant un singulet à couche ouverte ($\langle \boldsymbol{S^2} \rangle = 0{,}85$), l'analyse NOON indique la présence de deux orbitales $\boldsymbol{\sigma}$ et $\boldsymbol{\pi}$ partiellement occupées de 1,42 et 0,58 électrons (vs. 1,7 et 0,3 électrons, par CASPT2). Ces occupations indiquent clairement que $^{(1)}$S1 est contaminé par un état triplet.

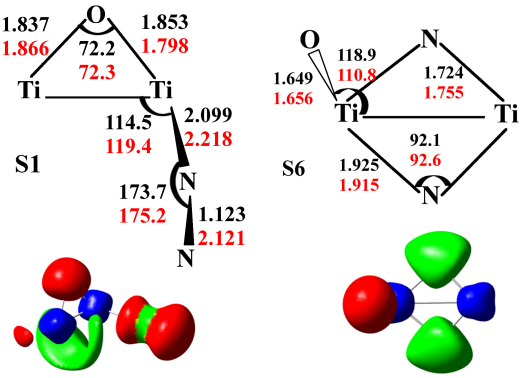


Figure III.20 – Les paramètres géométriques optimisés avec M06L/Pop(2d) en noir et CASPT2 en rouge. Les longueurs des liaisons sont en Å et les angles en degrés.

La détermination du mécanisme réactionnel de formation du produit final (S6) à partir de S1 s'avère très difficile à cause de l'impossibilité de l'optimisation des états de transitions contaminés au niveau de la DFT.

Comparés aux réactifs Ti_2O et N_2, nous constatons des changements plus ou moins importants pour les paramètres géométriques.

Dans la structure S1, la longueur des liaisons $N-N$ et $Ti-Ti$ augmente très légèrement par rapport aux entités libres d'environ +2,4% et +3,2% respectivement. Le groupement OTi_2 a toutefois perdu sa symétrie C_{2v} conduisant ainsi aux deux liaisons $Ti-O$ non-équivalentes (1,837 Å et 1,853 Å).

Concernant la structure S6, elle subit trois changements majeurs :

- La rupture de la liaison $N \equiv N$
- La rupture de la liaison $Ti-Ti$
- La présence d'une seule liaison $Ti-O$ (r_{Ti-O} = 1,649 Å) renforcée par rapport à celle de Ti_2O (r_{Ti-O} = 1,844 Å) et légèrement différente de celle de la molécule TiO (1,620 Å, valeur expérimentale[176] et 1,619 Å, valeur calculée(voir chapitre C-II)).

III.2.2.1 Analyse topologique

L'analyse topologique AIM des liaisons dans ces produits est illustrée sur la Figure III.21. Les informations quantitatives sur les différents points critiques sont regroupés dans le Tableau III.5.

Le point critique de la liaison $Ti-N$ dans la structure S1 montre clairement une faible interaction avec sa densité de charge très faible, son laplacien positif

Tableau III.5 – Les points critiques QTAIM des structures S1 et S6

	$^{(1)}$S1				^{1}S6			
	ρ	$\nabla^2\rho$	H	ϵ	ρ	$\nabla^2\rho$	H	ϵ
1 : BCP	0.13	+.65	-0.04	0.26	0.24	+0.89	-0.14	0.0
2 : BCP	0.07	+0.38	0.00	0.48	0.13	+0.38	-0.05	0.07
3 : BCP	0.63	-2.21	-1.07	0.01	0.13	+0.38	-0.05	0.07
4 : BCP	0.10	+0.26	-0.04	0.42	0.21	+0.54	-0.12	0.11
5 : BCP	0.14	+0.66	-0.04	0.21	0.21	+0.54	-0.12	0.11
6 : RCP	0.09	+0.32	-0.02	–	0.06	+0.18	-0.01	–

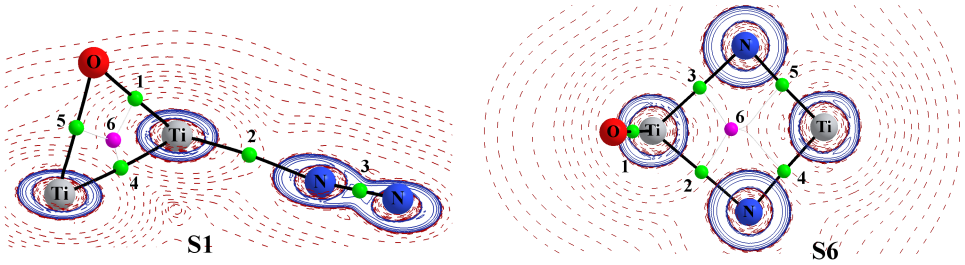


Figure III.21 – Contours du Laplacien des structures S1 et S6 à partir des fonction d'onde M06L/Pop(2d). Les cercles verts représentent les BCP et les cercles roses les RCP.

et son ellipticité élevée. Par conséquent, ce produit intermédiaire devrait être considéré comme une association de deux entités moléculaires (Ti_2O et N_2) par une faible interaction. De plus, les changements topologiques produits lors du processus de complexation sont très faibles en comparant aux entités libres (voir le Tableau III.5).

La structure S6, de son côté, ne présente plus de liaison Ti – Ti. Les paramètres topologiques de la liaison Ti – O sont plus proches des paramètres de la molécule libre TiO que de la molécule Ti_2O. Nous observons également deux paires équivalents de BCP(Ti, N).

III.3 Analyse vibrationnelle

Cette section est dédiée à la comparaison entre les fréquences vibrationnelles expérimentales et calculées. L'analyse vibrationnelle théorique a été effectuée au niveau M06L/Pop(2d) dans le cadre de l'approximation harmonique. L'attribution des modes de vibration a été faite par une inspection détaillée des vecteurs propres de chaque vibration. Le Tableau III.6 regroupe les fréquences observées et calculées ainsi que les décalages isotopiques $^{14}N^{15}NO$ et $^{15}N^{15}NO$ pour les espèces

S1 et S6. D'une manière générale, les fréquences et les décalages isotopiques cal-

Tableau III.6 – Les fréquences anharmoniques observées et les vibrations harmoniques calculées (en cm^{-1}) avec M06L/Pop(2d) des deux espèces observés

	Modes	Fréquences observées			M06L/Pop(2d)		
		^{14}N-^{14}N	^{14}N-^{15}N	^{15}N-^{15}N	^{14}N-^{14}N	^{14}N-^{15}N	^{15}N-^{15}N
$^{(1)}$S1	$\boldsymbol{\delta_4}$(TiNN)	211.6	-2.5	-4.6	238	-2 ; -5	-8
	$\boldsymbol{\delta_3}$(TiNN)	263.8	-2	-4.2	309	-3 ; -5	-7
	$\boldsymbol{\nu_2}$(TiO)	755.2	-0.6	-	795	0	0
	$\boldsymbol{\nu_1}$(NN)	2123.4	-33.4	-69.7	2099	-35	-71
			-35.7			-36	
^{1}S6	$\boldsymbol{\delta_5}$(TiNTiN)	349.7	-3.6	-7.9	359	-4	-8
	$\boldsymbol{\nu_4}$(TiN)$_{\boldsymbol{sym}}$	713.4	-10.2	-20.1	744	-11	-22
	$\boldsymbol{\nu_4}$(TiN)$_{\boldsymbol{asym}}$	779.5	-10.4	-19.8	802	-11	-21
	$\boldsymbol{\nu_4}$(TiN)$_{\boldsymbol{sym}}$	890.3	-10.3	-22.7	938	-12	-25
	$\boldsymbol{\nu_4}$(TiO)	946.0	-0.1	-0.4	977	0	0
Ti_2O	$\boldsymbol{\nu_{(TiO)}}$asym	-	-	-	400	-	-
	$\boldsymbol{\nu_{(TiTi)}}$	-	-	-	416	-	-
	$\boldsymbol{\nu_{(TiO)}}$sym	736.4 [a]	-	-	807	-	-

a. Observée dans la référence [177]

culés sont en bon accord avec l'expérience. Cependant, les deux basses fréquences de S1 sont moins bien reproduites par la DFT. Comme la liaison entre Ti et N, impliqués dans ces modes de déformation a un caractère très faible, la DFT est peu performante pour bien la décrire. Dans la première section de ce chapitre, nous avons discuté la contribution d'un seul ou deux atomes de Ti dans certaines vibrations observées à partir des rapports d'intensité des isotopes de Ti par rapport à l'isotope naturel ^{48}Ti. Nous nous intéressons, en effet, à vérifier ces rapports d'intensité par la méthode M06L/Pop(2d).

Le mode $\boldsymbol{\nu_1}$ (correspondant à une élongation TiO) inclut l'un des deux atomes Ti présents dans l'espèce S6. Les rapports d'intensités observées pour ^{46}Ti/^{48}Ti et ^{49}Ti/^{48}Ti de 1.006 et 0.997 respectivement, sont très bien reproduits par le modèle harmonique dans la méthode DFT (1.005 et 0.997). Le mode $\boldsymbol{\nu_3}$, incluant les deux atomes de Ti, présente des rapports ^{47}Ti/^{48}Ti et ^{49}Ti/^{48}Ti de 1.002 et 0.998 respectivement, exactement reproduits par la calcul harmonique par DFT, de même pour les vibrations $\boldsymbol{\nu_2}$ et $\boldsymbol{\nu_4}$ dont les rapports d'intensités des isotopes sont exactement reproduits par DFT.

III.4 Conclusion

L'étude expérimentale de la réactivité de Ti_2 avec N_2O dans une matrice de néon a montré une réaction spontanée entre les deux réactifs conduisant à la formation d'un produit intermédiaire, OTi_2N_2 caractérisé par la rupture de la liaison $N-O$. Des irradiations dans le domaine de proche infrarouge et dans le visible rompent la liaison $N \equiv N$ et conduisent à la formation d'une nouvelle molécule, OTiNTiN. Les deux produits ont été identifiés par l'analyse vibrationnelle, par les effets des substituants isotopiques et par le processus d'inter-conversion de OTi_2N_2 vers OTiNTiN.

Par une étude systématique avec plusieurs fonctionnelles appartenant à la famille des fonctionnelles pures de DFT, nous avons montré que seule la fonctionnelle pure et locale de Truhlar, M06L, produit d'une manière satisfaisante les données énergétiques et structurales obtenues au niveau CASPT2. Nous avons ensuite décrit la nature de la liaison chimique au sein de chacune des deux structures par l'approche topologique QTAIM. Finalement, l'analyse vibrationnelle des deux composés développée en utilisant le modèle M06L/6-311+G(2d) nous a permis de confirmer et compléter nos données expérimentales.

Quatrième partie

Conclusions générales et perspectives

Conclusions

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude combinée expérimentale-théorique de la décomposition du protoxyde d'azote, cinétiquement récalcitrante vis-à-vis de la réduction à cause de sa faible capacité en $\boldsymbol{\sigma}$-donneur et $\boldsymbol{\pi}$-accepteur, en interaction avec le mono- et dimère d'un métal de transition pauvre en électrons $\boldsymbol{d}$, le titane.

Nous avons utilisé la technique d'isolation en matrice de néon à basse température pour contrôler les différentes étapes de la réaction. L'identification des espèces formées a été réalisée à l'aide du spectromètre FTIR 120 Brucker couplé au dispositif cryogénique.

La caractérisation théorique des espèces identifiées expérimentalement ainsi que les mécanismes réactionnels ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et aussi avec des méthodes ab initio hautement corrélées.

Nos principales conclusions peuvent être résumées de la manière suivante :

1. **Réaction** $Ti + N_2O$ **:**
   - En accord avec les conclusions des travaux précédents en phase gaz, nous avons trouvé que le produit initialement formé est un complexe de van-der-Waals de structure $^3[Ti(\eta^1 - ONN)]$. Ce résultat valide l'efficacité de notre technique cryogénique de la préparation des atomes métalliques par la *vaporisation thermique* et explique également les contradictions rencontrées liées à la procédure de vaporisation par *ablation laser*.
   - La réduction de N_2O se réalise sous irradiation dans le domaine spectral situé entre 365 et 1000 nm. Le processus photochimique conduit à la formation d'un composé intermédiaire formé de deux molécules en interaction, TiO et N_2, en coordination $\boldsymbol{\eta 1}$: l'espèce e-o.
   - l'irradiation à longue durée dans le domaine de 1800 - 1300 nm conduit à la disparition de l'espèce e-o et à la formation du produit final s-o.
   - L'étude des propriétés structurales et énergétiques effectuée avec le modèle CCSD(T)/AVTZ nous a permis de construire un jeu de données de

référence pour choisir la fonctionnelle la plus adaptée à la description de ces espèces. Il a été montré que la fonctionnelle la plus adéquate doit satisfaire deux exigences : être capable de décrire le bon ordre de stabilité entre les espèces e-o et s-o et décrire l'interaction faible entre TiO et N_2 dans la molécule $^3[OTi(\eta^1 - NN)]$. Il a été conclu que seule la fonctionnelle doube-hybride B2PLYP offre un bon compromis à la description des propriétés énergétiques, géométriques et vibrationnelles des deux espèces $^3[OTi(\eta^1 - NN)]$ et $^1[OTi(\eta^2 - NN)]$.

2. **Réaction** $Ti_2 + N_2O$ **:**
   - A la lumière de l'analyse des données expérimentales, nous avons mis en évidence la formation de deux produits contenant chacun deux centres métalliques. Par ailleurs, nous avons montré expérimentalement que la diatomique Ti_2 réagit spontanément avec N_2O à basse température et conduit à la rupture de la liaison $N-O$ menant initialement à la formation d'un complexe intermédiaire formé des deux entités : Ti_2O et N_2. Ce complexe se transforme, avec un apport énergétique d'au moins de 34 kcal/mol, en une deuxième espèce plus stable.
   - En utilisant la méthode multiréférence CASPT2, nous avons construit un jeu de *données de référence* afin de calibrer la fonctionnelle la plus convenable à la description de la réaction $Ti_2O + N_2$. Par une étude systématique avec plusieurs fonctionnelles pures, nous avons montré que seule la fonctionnelle *locale* de Truhlar, M06L, produit d'une manière satisfaisante les données énergétiques et structurales obtenues au niveau CASPT2 ainsi que les données vibrationnelles obtenues expérimentalement.
3. **A propos de la technique cryogénique :** La synthèse des systèmes métalliques en matrice de gaz rare par vaporisation thermique reste toujours une méthode performante pour étudier des intermédiaires moléculaires peu stables et/ou très réactifs. Cependant, nous devons prendre des précautions quant à la présence ou non de certaines espèces immédiatement après dépôt. Il est en effet necessaire de prendre en compte l'éventuel effet d'irradiation "involontaire" émise par le filament dans l'étape de vaporisation du métal sur la photo-conversion des espèces issues de la réaction.
4. **A propos de la fonctionnelle de la densité :** Il est également à noter

que la DFT reste une méthode théorique très performante pour décrire les espèces chimiques contenants des centres métalliques. Cependant, le choix de la fonctionnelle reste aussi une étape difficile et délicate à mettre en œuvre. Les difficultés sont essentiellement dues :

* à une pléthore de fonctionnelles est une boite à outils un peu en vrac sans une performance et amélioration systématique,
* aux difficultés face aux structures électroniques multiréférences,
* au manque de la contribution de dispersion.

Tout le long de ce travail de thèse, nous avons essayé de proposer une stratégie pour le choix de la fonctionnelle la mieux adaptée à l'étude des structures comprenant des centres métalliques. Il a été montré que l'existence d'un ensemble de *données de référence* (expérimentales et théoriques provenant des méthodes ab initio) est la condition indispensable au choix de la fonctionnelle pertinente. La prise en compte du caractère multiréférence pourrait ensuite être satisfaite par l'approche "Broken Symmetry".

Perspectives

Parmi les perspectives que l'on peut envisager pour compléter ces travaux, nous proposons deux directions :

1. Étendre ce travail à l'étude de la réactivité des produits à plus grande stœchiométrie, avec Ti_x, $x \geq 3$. En effet, nous sommes en possession des résultats préliminaires sur la structure Ti_3N_2 dont sa caractérisation aura une certaine utilité pour les applications en surface.
2. Comme les catalyseurs commerciaux utilisés pour la décomposition de N_2O peuvent contenir des mélanges de métaux[6,118,178] il serait, également, intéressant d'effectuer une double évaporation de deux métaux dans le but d'avoir un système combinant les propriétés de chaque métal pour un meilleur résultat.

Bibliographie

1. Y. L.Yung, W. C.Wang, and A. A.Lacis ; Greenhouse effect due to atmospheric nitrous oxide ; *Geophysical Research Letters* **1976**, *3*, 619.

2. Nitrous oxide emissions. C. C. D.US EPA.

3. A. T.Brown, C. M.Volk, M. R.Schoeberl, C. D.Boone, and P. F.Bernath ; Stratospheric lifetimes of $CFC-12$, CCl_4, CH_4, CH_3Cl and N_2O from measurements made by the atmospheric chemistry experiment-fourier transform spectrometer (ACE-FTS) ; *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*, 6921.

4. D.Pope, D.Walker, and R.Moss ; Evaluation of cobalt oxide catalysts for the oxidation of low concentrations of organic compounds in air ; *Atmospheric Environment* **1976**, *10*, 951.

5. E.Wilczkowska, K.Krawczyk, J.Petryk, J. W.Sobczak, and Z.Kaszkur ; Direct nitrous oxide decomposition with a cobalt oxide catalyst ; *Applied Catalysis A : General* **2010**, *389*, 165.

6. E.Iwanek, K.Krawczyk, J.Petryk, J. W.Sobczak, and Z.Kaszkur ; Direct nitrous oxide decomposition with $CoO_x - CeO_2$ catalysts ; *Applied Catalysis B : Environmental* **2011**, *106*, 416.

7. K.Fujita, J. M.Chan, J. A.Bollinger, M. L.Alvarez, and D. M.Dooley ; Anaerobic purification, characterization and preliminary mechanistic study of recombinant nitrous oxide reductase from achromobacter cycloclastes ; *Journal of Inorganic Biochemistry* **2007**, *101*, 1836.

8. S.Ghosh, S. I.Gorelsky, S.DeBeer George, J. M.Chan, I.Cabrito, D. M.Dooley, J. J. G.Moura, I.Moura, and E. I.Solomon ; Spectroscopic, computational, and kinetic studies of the $\boldsymbol{\mu_4}$-sulfide-bridged tetranuclear cuz cluster in N_2O reductase : ph effect on the edge ligand and its contribution to reactivity ; *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3955.

9. H.Schwarz ; On the spin-forbiddeness of gas-phase ion–molecule reactions : a fruitful intersection of experimental and computational studies ; *International Journal of Mass Spectrometry* **2004**, *237*, 75.

10. S. M.Souvi, N.Berkaïne, M. E.Alikhani, and L.Manceron ; Neon-matrix spectroscopic and theoretical studies of the reactivity of titanium dimer with diatomic ligands : comparison of reactions with nitrogen and carbon monoxide ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9831.

11. E.Whittle, D.A.Dows, and G.Pimentel ; Matrix isolation method for the experimental study of unstable species ; *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.

12. M.Jacox ; Comparison of the ground state vibrational fundamentals of diatomic molecules in the gas phase and in inert solid matrices ; *J. Mol. Spec.* **1985**, *113*, 286.

13. J. C.Slater ; Atomic shielding constants ; *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 57.

14. F. K.Jr and J. S.Hans ; Basis set quality vs size. approximate gaussian-type orbital (gto) wave functions for first row transition metal atoms ; *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 7035.

15. S. M.Blinder ; Basic concepts of self-consistent-field theory ; *AM. J. Phys.* **1965**, *33*, 431.

16. C. C. J.Roothaan ; Self-consistent field theory for open shells of electronic systems ; *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 179.

17. C. C. J.Roothaan ; New developments in molecular orbital theory ; *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.

18. A.Wolf and H.-H.Schmidtke ; Nonempirical calculations on diatomic transition metals. II. RHF investigation of lowest closed-shell states of homonuclear 3d transition-metal dimers ; *Int. J. Quan.Chem.* **1980**, *18*, 1187.

19. J. D.Goddard, N. C.Handy, and H. F. S.III ; Gradient techniques for open-shell restricted hartree–fock and multiconfiguration self-consistent-field methods ; *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1525.

20. J. A.Pople and R. K.Nesbet ; Self-Consistent orbitals for radicals ; *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571.

21. P.-O.Löwdin ; Quantum theory of many-particle systems. iii. extension of the hartree-fock scheme to include degenerate systems and correlation effects ; *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1509.

22. P.-O.Löwdin ; The historical development of the electron correlation problem ; *Int. J. Quan.Chem.* **1995**, *55*, 77.

23. A. D.Becke ; Density functionals for static, dynamical, and strong correlation ; *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 074109.

24. C.Møller and M. S.Plesset ; Note on an approximation treatment for many-electron systems ; *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.

25. F.Coester ; Bound states of a many-particle system ; *Nucl. Phys.* **1958**, *7*, 421.

26. F.Coester and H.Kümmel ; Short-range correlations in nuclear wave functions ; *Nucl. Phys.* **1960**, *17*, 477.

27. B. O.Roos, P. R.Taylor, and P.Sigbahn ; A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach ; *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157.

28. B. O.Roos In *ad. Chem. Phys. ;* John Wiley & Sons, Inc., 2007 ; page 399.

29. K.Andersson, P. A.Malmqvist, B. O.Roos, A. J.Sadlej, and K.Wolinski ; Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function ; *J. Phys. Chem* **1990**, *94*, 5483.

30. P. R.Westmoreland *Applying Molecular and Materials Modeling ;* Springer, 2002.

31. J. M.Seminario *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory ;* Elsevier, 1996.

32. P.Hohenberg and W.Kohn ; Inhomogenous electron gas ; *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.

33. W.Kohn and L. J.Sham ; Self-consistent equations including exchange and correlation effects ; *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.

34. A. D.Becke ; Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior ; *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

35. A. D.Becke and M. R.Roussel ; Exchange holes in inhomogeneous systems : A coordinate-space model ; *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 3761.

36. A. D.Becke ; Density-functional thermochemistry. IV. a new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing ; *J. Chem. Phys* **1996**, *104*, 1040.

37. J. M.Tao, J. P.Perdew, V. N.Staroverov, and G. E.Scuseria ; Climbing the density functional ladder : Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids ; *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.

38. Y.Zhao, N. E.Schultz, and D. G.Truhlar ; Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions ; *J. Chem. Theory. Comput.* **2006**, *2*, 364.

39. J. P.Perdew In *Density Functional Theory of Many-Fermion Systems* ; P.-O.Löwdin, Ed., Vol. 21 of *Advances in Quantum Chemistry ;* Academic Press, 1990 ; page 113.

40. A. J.Pérez-Jiménez, F.Moscardó, J. C.Sancho-García, L. P.Abia, E.San-Fabián, , and J. M.Pérez-Jordá ; New approach to the design of density functionals ; *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 2022.

41. J.Sauer ; Book review : Ab initio calculation of the structures and properties of molecules. by c. e. dykstra ; *Ang. Chem. Int. Ed. En* **1989**, *28*, 1404.

42. D. H.Mathew and H. B.Schlegel ; Comparison of the performance of local, gradient-corrected, and hybrid density functional models in predicting infrared intensities ; *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10587.

43. C. A.Jimenez-Hoyos, B. G.Janesko, and G. E.Scuseria ; Evaluation of range-separated hybrid density functionals for the prediction of vibrational frequencies, infrared intensities, and raman activities ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6621.

44. E. E.Zvereva, A. R.Shagidullin, and S. A.Katsyuba ; Ab initio and dft predictions of infrared intensities and raman activities ; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 63.

45. R. G.Parr and W.Yang *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules ;* Oxford University Press, 1989.

46. W.Koch and M. C.Holthausen In *A Chemist's Guide to Density Functional Theory ;* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001 ; page 65.

47. J. P.Perdew and A.Zunger ; Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems ; *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.

48. S.Goedecker and C. J.Umrigar ; Critical assessment of the self-interaction-corrected–local-density-functional method and its algorithmic implementation ; *Phys. Rev. A* **1997**, *55*, 1765.

49. E. J.Meijer and M.Sprik ; A density-functional study of the intermolecular interactions of benzene ; *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 8684.

50. S. M.Cybulski and C. E.Seversen ; Critical examination of the supermolecule density functional theory calculations of intermolecular interactions ; *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014117.

51. S.Kristyán and P.Pulay ; Can (semi)local density functional theory account for the london dispersion forces ? ; *Chem. Phys. Lett* **1994**, *229*, 175.

52. J. M.Pérez-Jordá and A. D.Becke ; A density-functional study of van der waals forces : rare gas diatomics ; *Chem. Phys. Lett* **1995**, *233*, 134.

53. E.Ruiz, D. R.Salahub, and A.Vela ; Defining the domain of density functionals : Charge-transfer complexes ; *J. Am. Chem. Soc* **1995**, *117*, 1141.

54. E. R.Johnson and A. D.Becke ; A post-hartree–fock model of intermolecular interactions ; *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 024101.

55. S.Grimme ; Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction ; *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1787.

56. G. J.Laming, N. C.Handy, and R. D.Amos ; Kohn-sham calculations on open-shell diatomic molecules ; *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1121.

57. T. V.Russo, R. L.Martin, and P. J.Hay ; Density functional calculations on first-row transition metals ; *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7729.

58. D.Cremer ; Density functional theory : coverage of dynamic and non-dynamic electron correlation effects ; *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1899.

59. L.Noodleman and J.J. G. Norman ; The x alpha valence bond theory of weak electronic coupling. application to the low-lying states of $Mo_2Cl_8^{4-}$; *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4903.

60. J. P.Perdew, A.Savin, and K.Burke ; Escaping the symmetry dilemma through a pair-density interpretation of spin-density functional theory ; *Phys. Rev. A* **1995**, *51*, 4531.

61. O.Gunnarsson and B. I.Lundqvist ; Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism ; *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 4274.

62. B. I.Dunlap In *Advances in Chem. Phys. ;* John Wiley & Sons, Inc., 2007 ; page 287.

63. D. R.Salahub In *Ad. Chem. Phys. ;* John Wiley & Sons, Inc., 2007 ; page 447.

64. F.Allouti, L.Manceron, and M. E.Alikhani ; The Ni_2+O_2 reaction : the ir spectrum and structure of Ni_2O_2. a combined ir matrix isolation and theoretical study ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3715.

65. S. M.Souvi, D.Delphine, M. E.Alikhani, and L.Manceron ; Formation and structure of Co_2O_4 : A combined ir matrix isolation and theoretical study ; *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11399.

66. A.Marzouk, D.Danset, M.Zhou, Y.Gong, M. E.Alikhani, and L.Manceron ; Vibrational spectrum and structure of CoO_6 : A model compound for molecular oxygen reversible binding on cobalt oxides and salts : A combined IR matrix isolation and theoretical study ; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9014.

67. C. D.Sherrill, M. S.Lee, and M.Head-Gordon ; On the performance of density functional theory for symmetry-breaking problems ; *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*, 425.

68. A. A.Ovchinnikov and J. K.Labanowski ; Simple spin correction of unrestricted density-functional calculation ; *Phys. Rev. A* **1996**, *53*, 3946.

69. P.-O.Löwdin ; Quantum theory of many-particle systems. i. physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction ; *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1474.

70. M. S.Gordon, M. W.Schmidt, G. M.Chaban, K.Glaesemann, W. J.Stevens, and C.Gonzalez ; A natural orbital diagnostic for multiconfigurational character in correlated wave functions ; *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4199.

71. N.Helbig, I. V.Tokatly, and A.Rubio ; Physical meaning of the natural orbitals : Analysis of exactly solvable models ; *Phys. Rev. A* **2010**, *81*, 022504.

72. H.Dachsel, R. J.Harrison, and D. A.Dixon ; Multireference configuration interaction calculations on Cr_2 :passing the one billion limit in mrcimracpf calculations ; *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 152.

73. V.Bondybey and J.English ; Electronic structure and vibrational frequency of Cr_2; *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94*, 443.

74. K.Andersson ; The electronic spectrum of Cr_2; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *237*, 212.

75. M.Brynda, L.Gagliardi, and B. O.Roos ; Analysing the chromium–chromium multiple bonds using multiconfigurational quantum chemistry ; *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *471*, 1.

76. P.Celani, H.Stoll, H.-J.Werner, and P. J.Knowles ; The cipt2 method : Coupling of multi-reference configuration interaction and multi-reference perturbation theory. application to the chromium dimer ; *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 2369.

77. K. E.Edgecombe and A. D.Becke ; Cr_2 in density-functional theory : approximate spin projection ; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 427.

78. L.Noodleman ; Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers ; *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.

79. L.Noodleman and E. R.Davidson ; Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers ; *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131.

80. R. F. W.Bader *Atoms in Molecules : A Quantum Theory ;* Oxford University Press, Incorporated, 1994.

81. A.Hinchliffe, P. L. A.Popelier, F. M.Aicken, and S. E.O'Brien In *Chemical Modelling : Applications and Theory Volume 1* ; A.Hinchliffe, Ed., Vol. 1 ; Roy. Soc. Chem., 2000 ; page 143.

82. R. F. W.Bader ; Bond paths are not chemical bonds ; *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10391.

83. C. F.Matta In *Hydrogen Bonding - New Insights* ; S.awomir J. Grabowski, Ed., Vol. 3 of *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics ;* Springer, 2006 ; page 337.

84. F.Cortes-Guzman and R.Bader ; Complementarity of qtaim and mo theory in the study of bonding in donor–acceptor complexes ; *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 633.

85. A. D.Becke and K. E.Edgecombe ; A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems ; *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.

86. A.Savin, O.Jepsen, J.Flad, O. K.Andersen, H.Preuss, and H. G.von Schnering ; Electron localization in solid-state structures of the elements : the diamond structure ; *Ang. Chem. Int. Ed. En.* **1992**, *31*, 187.

87. C. F.von Weizsäcker ; Zur theorie der kernmassen (on the theory of nuclear masses) ; *Z. Phys.* **1935**, *96*, 431.

88. B.Silvi and A.Savin ; Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions ; *Nature* **1994**, *371*, 683.

89. J.Pilme, B.Silvi, and M. E.Alikhani ; Structure and stability of m-co, m) first-transition-row metal : An application of density functional theory and topological approaches ; *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4506.

90. J.Pilmé *Analyse topolpgique de quelques interactions Métal-Ligand : MX (M = Sc,Ti, . . .,Cu ; X = CO,* N_2*,* CN^-*,* H_2O*,* NH_3 *et* F^-*)* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2003**.

91. F.Weinhold and J. E.Carpenter In *The Structure of Small Molecules and Ions* ; R.Naaman and Z.Vager, Eds. ; Springer US, 1989 ; page 227.

92. Gaussian 09 Revision A.02. M. J.Frisch, G. W.Trucks, H. B.Schlegel, G. E.Scuseria, M. A.Robb, J. R.Cheeseman, G.Scalmani, V.Barone, B.Mennucci, G. A.Petersson, H.Nakatsuji, M.Caricato, X.Li, H. P.Hratchian, A. F.Izmaylov, J.Bloino, G.Zheng, J. L.Sonnenberg, M.Hada, M.Ehara, K.Toyota, R.Fukuda, J.Hasegawa, M.Ishida, T.Nakajima, Y.Honda, O.Kitao, H.Nakai, T.Vreven, J. A.Montgomery, Jr., J. E.Peralta, F.Ogliaro, M.Bearpark, J. J.Heyd, E.Brothers, K. N.Kudin, V. N.Staroverov, R.Kobayashi, J.Normand, K.Raghavachari, A.Rendell, J. C.Burant, S. S.Iyengar, J.Tomasi, M.Cossi, N.Rega, J. M.Millam, M.Klene, J. E.Knox, J. B.Cross, V.Bakken, C.Adamo, J.Jaramillo, R.Gomperts,

R. E.Stratmann, O.Yazyev, A. J.Austin, R.Cammi, C.Pomelli, J. W.Ochterski, R. L.Martin, K.Morokuma, V. G.Zakrzewski, G. A.Voth, P.Salvador, J. J.Dannenberg, S.Dapprich, A. D.Daniels, .Farkas, J. B.Foresman, J. V.Ortiz, J.Cioslowski, and D. J.Fox.

93. F.Aquilante, L. D.Vico, N.Ferré, G.Ghigo, P.-.Malmqvist, P.Neogrády, T.Pedersen, M.Pitonak, M.Reiher, B.Roos, L.Serrano-Andrés, M.Urban, V.Veryazov, and R.Lindh ; Molcas 7 : The next generation ; *J. Comp. Chem.* **2010**, *31*, 224.

94. Molekel Version 4.3. P.Flükiger, H. L.Lüthi, S.Portmann, and J.Weber.

95. Gaussview Version 4. R.Dennington, T.Keith, and J.Millam.

96. Aimall Version 12.09.23. T. A.Keith.

97. S.Noury, X.Krokidis, F.Fuster, and B.Silvi ; Computational tools for the electron localization function topological analysis ; *Comput. Chem.* **1999**, *23*, 597.

98. S.King, K.Hyunh, and R.Tannenbaum ; Kinetics of nucleation, growth, and stabilization of cobalt oxide nanoclusters ; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12097.

99. M.Calatayud, J.Andrès, and A.Beltran ; A systematic density functional theory study of $V_xO_y^+$ and V_xO_Y $(X = 2-4, Y = 2-10)$ systems ; *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9760.

100. D.Danset and L.Manceron ; Mid- and near-ir electronic absorption spectrum of CoO isolated in solid neon. vibronic data for low-lying electronic states ; *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11324.

101. V.Staemmler, P.Reinhardt, F.Allouti, and M. E.Alikhani ; A theoretical study of the electronic structure of the Co_2O_2 molecule ; *Chem. Phys.* **2008**, *349*, 83.

102. Y.Gong, M.Zhou, and L.Andrews ; Spectroscopic and theoretical studies of transition metal oxides and dioxygen complexes ; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6765.

103. F.Allouti *Chemins réactionnels conduisant à la formation des oxydes des métaux de transition* $3d^n$ *($n \geq 5$) : Structure électronique des composés antiferromagnétiques* M_2O_2 *(M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2006**.

104. D.Danset *Étude des premières étapes réactionnelles de l'oxydation du cobalt mono- et diatomique par l'oxygène moléculaire par isolation en matrice de gaz rare et spectroscopie d'absorption électroniques et vibrationnelle* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2004**.

105. S. M. O.Souvi *Processus de formation de complexes moléculaires et/ou d'activation de liaisons chimiques doubles ou triples dans les réactions* M_2+L (M = Ti, Pd; L = CO, N_2), $Co_2O_2 + O_2$ *et des oxydes cationiques monométalliques hydratés :vStructure électronique et chemin réactionnel par la théorie de la fonctionnelle de la densité dans son formalisme « Unrestricted Broken Symmetry »* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2010**.

106. D.Danset, M. E.Alikhani, and L.Manceron ; Reactivity of atomic cobalt with molecular oxygen : A combined ir matrix isolation and theoretical study of the formation and structure of CoO_2; *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 97.

107. D.Danset, M. E.Alikhani, and L.Manceron ; Characterization of ground and low-lying excited states of CoO_4 : A combined matrix isolation and dft study ; *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 105.

108. Y.Gong, G.Wang, and M.Zhou ; Spectroscopic characterization of a copper(iii) trisuperoxide complex bearing both side-on and end-on ligands ; *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5355.

109. Y.Zhao, J.Su, Y.Gong, J.Li, and M.Zhou ; Noble-gas-induced disproportionation reactions : Facile superoxo-to-peroxo conversion on chromium dioxide ; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8606.

110. Y.Zhao and D. G.Truhlar ; A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions ; *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.

111. Y.Zhao and D. G.Truhlar ; The ***m*06** 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 ; *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *125*, 215.

112. K. P.Jensen and J.Cirera ; Accurate computed enthalpies of spin crossover in iron and cobalt complexes ; *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10033.

113. L.Füsti-Molnár and P.Pulay ; Gaussian-based first-principles calculations on large systems using the fourier transform coulomb method ; *J. Mol. Struc. (Theochem)* **2003**, *666-667*, 25.

114. G. T.Velde, F. M.Bickelhaupt, E. J.Baerends, C. F.Guerra, S. J. A.van Gisbergen, J. G.Nijders, and T.Ziegler ; Chemistry with ADF ; *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.

115. T.Baruah, R. R.Zope, and M. R.Pederson3 ; Molecular structures and vibrations of neutral and anionic CuO_x ($x = 1 - 3, 6$) clusters ; *Phys. Rev. A* **2004**, *69*, 023201.

116. F.Kapteijn, J.Rodriguez-Mirasol, and J. A.Moulijn ; Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide ; *App. Cat. B : Env* **1996**, *9*, 25.

117. J.Oi, A.Obuchi, G. R.Bamwenda, A.Ogata, H.Yagita, S.Kushiyama, and K.Mizuno ; Decomposition of nitrous oxide over supported rhodium catalysts and dependency on feed gas composition ; *App. Cat. B : Env* **1997**, *12*, 277.

118. A.Dandekar and M.Vannice ; Decomposition and reduction of N_2O over copper catalysts ; *App. Cat. B : Env* **1999**, *22*, 179.

119. K.Doi, Y. Y.Wu, R.Takeda, A.Matsunami, N.Arai, T.Tagawa, and S.Goto ; Catalytic decomposition of N_2O in medical operating rooms over Rh/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3, and Pt/Al_2O_3; *App. Cat. B : Env* **2001**, *35*, 43.

120. J.Pérez-Ramirez, F.Kapteijn, G.Mul, and J. A.Moulijn ; $NO - AssistedN_2O$ decomposition over fe-based catalysts : Effects of gas-phase composition and catalyst constitution ; *Journal of Catalysis* **2002**, *208*, 211.

121. J.Haber, T.Machej, J.Janas, and M.Nattich ; Catalytic decomposition of N_2O; *Catalysis Today* **2004**, *90*, 15.

122. I.Bar-Nahum, A. K.Gupta, S. M.Huber, M. Z.Ertem, C. J.Cramer, and W. B.Tolman ; Reduction of nitrous oxide to dinitrogen by a mixed valent tricopper-disulfido cluster ; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2812.

123. E.Ruiz-Martinez, J. M.Sanchez-Hervas, and J.Otero-Ruiz ; Catalytic reduction of nitrous oxide by hydrocarbons over a fe-zeolite monolith under fluidised bed combustion conditions ; *App. Cat. B : Env* **2004**, *50*, 195.

124. T.Matsushima ; Surface species studied by angle-resolved product desorption : Emission mechanism and spatial distribution ; *Surface Science* **2009**, *603*, 1415.

125. E. I.Solomon, R.Sarangi, J. S.Woertink, A. J.Augustine, J.Yoon, and S.Ghosh ; O_2 and N_2O activation by bi-, tri-, and tetranuclear cu clusters in biology ; *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 581.

126. E. S.Kryachko, C.Vinckier, and M. T.Nguyen ; Another look at the electron attachment to nitrous oxide ; *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 7911.

127. D. E.Clemmer, K.Honma, and I.Koyano ; Kinetics of excited-state ti($\boldsymbol{a^5F}$) depletion by NO, O_2, N_2O, and N_2; *J. Phys. Chem* **1993**, *97*, 11480.

128. D.Ritter and J. C.Weisshaar ; Kinetics of neutral transition-metal atoms in the gas phase : oxidation of titanium ($\boldsymbol{a^3F}$) by nitric oxide, oxygen, and nitrous oxide ; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1576.

129. D.Ritter and J. C.Weisshaar ; Kinetics of neutral transition-metal atoms in the gas phase : oxidation of scandium ($\boldsymbol{a^2D}$), titanium ($\boldsymbol{a^3F}$), and vanadium ($\boldsymbol{a^4F}$) by nitric oxide, oxygen, and nitrous oxide ; *J. Phys. Chem* **1990**, *94*, 4907.

130. M. L.Campbell, E. J.Kölsch, and K. L.Hooper ; Kinetic study of the reactions of gas-phase V($a^4F_{3/2}$), Cr(a^7S_3), Co($a^4F_{9/2}$), Ni(a^3F_4, a^3D_3) and Zn($4s^2$,$^1S_0$) atoms with nitrous oxide ; *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 11147.

131. M.Chen, G.Wang, and M.Zhou ; Formation of the end-on bonded OTiNN dinitrogen complex and its photoconversion to the side-on bonded OTi(N_2) molecule ; *Chem. Phys.Letters* **2005**, *409*, 70.

132. M.Zhou, J.Zhuang, Z.Zhou, Z. H.Li, Y.Zhao, X.Zheng, and K.Fan ; Titanium oxide complexes with dinitrogen. formation and characterization of the side-on and end-on bonded titanium Oxide–Dinitrogen complexes in solid neon ; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6551.

133. L.Wan, G.Xu, L.Wu, Y.Chen, and S.-M.Hu ; Vibrational spectroscopy of N_2O in solid neon matrices ; *J. Mol. Spec.* **2008**, *249*, 65.

134. L.Manceron, O.Hübner, and H.-J.Himmel ; Dinitrogen activation by the Ti_2N_2 molecule : A matrix isolation study ; *Eur. J. of Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 595.

135. A.Stirling ; Oxygen abstraction from N_2O with ground-state transition metal atoms : Density functional study on the mechanism of the reactions of Sc, Ti, and V + N_2O ; *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6565.

136. H.Kang and J. L.Beauchamp ; Pulsed laser evaporation and ionization of solid metal targets. implications for studying the gas-phase reactions of laser-generated atoms and ions ; *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 3364.

137. C.Lee, W.Yang, and R. G.Parr ; Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density ; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

138. J. P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof ; Generalized gradient approximation made simple ; *Phys. Rev. Letters* **1996**, *77*, 3865.

139. Y.Zhao and D. G.Truhlar ; A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions ; *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.

140. A. D.Becke ; Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange ; *J. Chem. Soc* **1993**, *98*, 5648.

141. C.Adamo and V.Barone ; Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model ; *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.

142. 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 ; *Theo. Chem. Acc.* **2007**, *120*, 215.

143. V. N.Staroverov, G. E.Scuseria, J.Tao, and J. P.Perdew ; Comparative assessment of a new nonempirical density functional : Molecules and hydrogen-bonded complexes ; *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129.

144. C.Adamo and V.Barone ; Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters : The mPW and mPW1PW models ; *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.

145. J.-D.Chai and M.Head-Gordon ; Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals ; *J. chem. Phys* **2008**, *128*, 084106.

146. J.-D.Chai and M.Head-Gordon ; Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.

147. S.Grimme ; Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation ; *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.

148. T.Schwabe and S.Grimme ; Towards chemical accuracy for the thermodynamics of large molecules : new hybrid density functionals including non-local correlation effects ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4398.

149. T.Schwabe and S.Grimme ; Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections : higher accuracy and extended applicability ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3397.

150. H.Iikura, T.Tsuneda, T.Yanai, and K.Hirao ; A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals ; *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 3540.

151. V.Staemmler, P.Reinhardt, F.Allouti, and M. E.Alikhani ; A theoretical study of the electronic structure of the Co_2O_2 molecule ; *Chem. Phys.* **2008**, *349*, 83.

152. S. M.Souvi, B.Tremblay, J.-P.Perchard, and M. E.Alikhani ; Pd_2N_2, a proteiform molecule : Matrix isolation spectroscopy and density functional theory calculations ; *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 074304.

153. E. B.Saloman ; Energy levels and observed spectral lines of neutral and singly ionized titanium, Ti I and Ti II ; *J. Phys. Chem. Ref. D* **2012**, *41*, 013101.

154. A.Kant and B.Strauss ; Dissociation energies of diatomic molecules of the transition elements. II. titanium, chromium, manganese, and cobalt ; *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *41*, 3806.

155. A.Kant and S.-S.Lin ; Dissociation energies of Ti_2 and V_2; *The Journal of Chemical Physics* **1969**, *51*, 1644.

156. C.Cossé, M.Fouassier, T.Mejean, M.Tranquille, D. P.DiLella, and M.Moskovits ; Dititanium and divanadium ; *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 6076.

157. K. D.Bier, T. L.Haslett, A. D.Kirkwood, and M.Moskovits ; Laser spectroscopy of matrix-isolated metal diatomics ; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1988**, *86*, 181.

158. C.-W.Bauschlicher, H.Partridge, S. R.Langhoff, and M.Rosi ; A theoretical study of the low-lying states of Ti_2 and Zr_2; *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1057.

159. M.Doverstå l, B.Lindgren, U.Sassenberg, C. A.Arrington, and M. D.Morse ; The $^3\Pi_{0u} \leftarrow X^3\Delta_{1g}$ band system of jet-cooled Ti_2; *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 7087.

160. L. M.Russon, S. A.Heidecke, M. K.Birke, J.Conceicao, M. D.Morse, and P. B.Armentrout ; Photodissociation measurements of bond dissociation energies : $Ti_2^+, V_2^+, Co_2^+$and , Co_3^+; *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 4747.

161. H.-J.Himmel and A.Bihlmeier ; Ti_2 : Accurate determination of the dissociation energy from matrix resonance raman spectra and chemical interaction with noble gases ; *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10*, 627.

162. A.Kalemos and A.Mavridis ; The electronic structure of Ti_2 and Ti_2^+; *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 134302.

163. C. J.Barden, J. C.Rienstra-Kiracofe, and H. F.Schaefer ; Homonuclear 3d transition-metal diatomics : A systematic density functional theory study ; *J. chem. Phys.* **2000**, *113*, 690.

164. P.Calaminici, F.Janetzko, A. M.Köster, R.Mejia-Olvera, and B.Zuniga-Gutierrez ; Density functional theory optimized basis sets for gradient corrected functionals : 3d transition metal systems ; *J. chem. Phys* **2007**, *126*, 044108.

165. Y.Gong, Q. Q.Zhang, and M.Zhou ; Matrix isolation infrared spectroscopic and theoretical study of group IV metal oxide clusters : M_2O_2 and M_2O_4; *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3534.

166. H.-J.Himmel, O.Hübner, F. A.Bischoff, W.Klopper, and L.Manceron ; Reactivity of titanium dimer and molecular nitrogen in rare gas matrices. vibrational and electronic spectra and structure of Ti_2N_2; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2000.

167. O.Hübner, H.-J.Himmel, L.Manceron, and W.Klopper ; Low-lying electronic states of the Ti_2 dimer : Electronic absorption spectroscopy in rare gas matrices in concert with quantum chemical calculations ; *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7195.

168. H.-J.Himmel, O.Hübner, W.Klopper, and L.Manceron ; Cleavage of the N_2 triple bond by the ti dimer : A route to molecular materials for dinitrogen activation ? ; *Ang. Chem. Int. Ed* **2006**, *45*, 2799.

169. N. E.Schultz, Y.Zhao, and D. G.Truhlar ; Density functionals for inorganometallic and organometallic chemistry ; *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11127.

170. N. E.Schultz, Y.Zhao, and D. G.Truhlar ; Databases for transition element bonding :Metal-Metal bond energies and bond lengths and their use to test hybrid, hybrid meta, and meta density functionals and generalized gradient approximations ; *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4388.

171. V.Barone In *Recent Advances in Density Functional Methods*, Vol. 1 ; WORLD SCIENTIFIC, 1995 ; page 287.

172. V.Polo, E.Kraka, and D.Cremer ; Electron correlation and the self-interaction error of density functional theory ; *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 1771.

173. V.Polo, E.Kraka, and D.Cremer ; Some thoughts about the stability and reliability of commonly used exchange–correlation functionals – coverage of dynamic and nondynamic correlation effects ; *Theo. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 291.

174. V.Polo, J.Gräfenstein, E.Kraka, and D.Cremer ; Long-range and short-range coulomb correlation effects as simulated by Hartree–Fock, local density approximation, and generalized gradient approximation exchange functionals ; *Theo. Chem. Acc.* **2003**, *109*, 22.

175. V.Polo, J.Gräfenstein, E.Kraka, and D.Cremer ; Influence of the self-interaction error on the structure of the DFT exchange hole ; *Chem. Phys.Letters* **2002**, *352*, 469.

176. G.Herzberg and K.-P.Huber *Molecular Spectra and Molecular Structure : Constants of diatomic molecules ;* Van Nostrand Reinhold, 1979.

177. G.Chertihin and L.Andrews ; Reactions of laser ablated titanium, zirconium, and hafnium atoms with oxygen molecules in condensing argon ; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6356.

178. K.ichi Aika and K.Oshihara ; Nitrous oxide reduction with ammonia over Co−MgO catalyst and the influence of excess oxygen ; *Catalysis Today* **1996**, *29*, 123.