



Etude systématique des complexes $Znq+Imn$ (où $q = 0, 1, 2$; $n = 1 - 4$)

Karim Boussouf

► To cite this version:

Karim Boussouf. Etude systématique des complexes $Znq+Imn$ (où $q = 0, 1, 2$; $n = 1 - 4$). Chimie analytique. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1094 . tel-01535604

HAL Id: tel-01535604

<https://theses.hal.science/tel-01535604>

Submitted on 9 Jun 2017

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 présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Chimie

Ecole doctorale SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

Docteur de l'Université Mohammed V-Faculté des Sciences de Rabat

Spécialité : Chimie

Centre d'Etudes Doctorales en Sciences et Technologies

Par

BOUSSOUF KARIM

Etude systématique des complexes $\text{Zn}^{+q}\text{Im}_n$
(où $q = 0, 1, 2$; $n = 1-4$)

Thèse soutenue le 14/12/2016 devant le jury composé de :

Mme. CHAUBAUD GILBERTE

Présidente de jury

Mme. DANIEL CHANTAL

Rapporteur

Mme. MARAKCHI KHADIJA

Rapporteur

Mr. HALET JEAN-FRANCOIS

Examineur

Mr. TALEB MUSTAPHA

Co-encadrant

Mr. HOCHLAF MAJDI

Directeur de thèse

Mme. KOMIHA NAJIA

Directeur de thèse

Mr. FILALI BABA MOHAMMED

Examineur

Remerciements

Cette thèse de Doctorat a été réalisée dans le cadre d'une convention de cotutelle entre l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée (UPEMLV) et l'Université Mohamed V-Faculté des Sciences de Rabat avec le soutien financier **du projet CAPZEO coordonné par l'université Paris-Est Marne-la-Vallée**, de l'École Doctorale **SIE de l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée** et du centre d'Etudes Doctorales en Sciences et Technologies de l'Université Mohamed V-Faculté des Sciences Rabat lors de mes séjours en France. Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisées sur deux sites: en France, au sein de Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle MSME UMR 8208 CNRS de l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée et au Maroc, dans le laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux et Environnement LS3ME de l'Université Mohamed V-Faculté des Sciences de Rabat.

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse, en espérant n'avoir oublié personne...

Je tiens à remercier spécialement mon directeur de thèse français **Pr. Majdi Hochlaf**, directeur de l'équipe de Chimie Théorique et Professeur des Universités à l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée. Je vous remercie d'avoir dirigé cette thèse. **Majdi**, j'ai pu bénéficier de votre profonde connaissance du domaine, de vos conseils et commentaires toujours constructifs et qui ont permis de faire avancer les résultats plus loin que je ne l'imaginais. Pour tout ce que vous m'avez donné, je vous remercie très sincèrement.

Mes remerciements vont également à mon directeur de thèse marocain **Pr. Najia Komiha**, Professeur à l'Université Mohamed V-Faculté des Sciences Rabat d'avoir bien assuré la direction et l'encadrement de mes travaux de thèse. Merci pour votre gentillesse, votre patience et vos précieux conseils. J'ai beaucoup apprécié de travailler à vos côtés tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je garde toujours beaucoup de plaisir à discuter avec vous et à bénéficier de vos conseils.

Je remercie également **Pr. Gilberte Chambaud**, Professeur à l'université Paris-Est Marne-la-Vallée pour m'avoir accueilli dans son équipe de Chimie Théorique du laboratoire MSME et aussi pour sa participation active à mon jury de thèse, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance. Que vous soyez assuré de mon entière reconnaissance.

Un grand merci à **Dr. Prakash Muthuramalingam** pour ses conseils avisés et son soutien lors de la préparation des articles. Il m'a beaucoup appris tant sur le plan scientifique qu'humain. Ce fut un très grand plaisir de travailler avec lui.

Je remercie également **Pr. Jean-François Halet**, Directeur de recherche à l'Université de Rennes 1 pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Mes sincères remerciements vont aussi à **Pr. Khadija Marakchi**, Professeur l'Université Mohamed V-Faculté des Sciences de Rabat et **Pr. Chantal Daniel**, Directrice de recherche au CNRS de l'Institut de Chimie de Strasbourg d'avoir accepté d'être rapporteurs.

Un grand merci au **Pr. Mustapha Taleb**, Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah-Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès pour ses orientations et ses conseils, mais aussi pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Mes sincères remerciements vont aussi à **Pr. Mohammed Filali Baba**, Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah-Fès pour avoir accepté de juger ce travail.

Merci à toute l'équipe de recherche de chimie théorique du Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle MSME, de leur accueil, et leur sympathie, et d'avoir facilité mon intégration, et pour leur grande générosité en terme de partage des informations.

Par ailleurs, je tiens à remercier tous les membres du laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux et Environnement LS3ME de l'Université Mohamed V-Faculté des Sciences de Rabat, en particulier je pense aux Professeurs **Oum Keltoum Kabbaj** et **Hassna Abou El Makarim** pour avoir toujours pris le temps de répondre à mes questions. Je pense également à tous les doctorants et doctorantes passés ou encore présents.

Nous remercions le soutien du projet Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme Fellowship within the 7th European Community Framework Programme under Grant No.IRSES-GA-2012-31754.

Un remerciement spécial au **Professeur Denis Duhamel**, Directeur de l'Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement SIE de l'université Paris-Est, ainsi qu'à **Madame Cécile Blanchemanche** Responsable administrative de SIE.

Enfin, je remercie l'ensemble du personnel de l'université que j'ai côtoyé pour leur disponibilité et leur gentillesse, notamment **Bertrand Alliot** et **Bastien Pincanon**.

Table des matières

Table des matières.....	3
Table des figures.....	6
Liste des tableaux.....	8
Liste des abréviations.....	10
Introduction générale.....	15
Bibliographie.....	20
Chapitre I : Méthodes et outils théoriques.....	22
Introduction.....	23
I Equation de Schrödinger.....	23
II Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.....	24
II.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	24
II.2. Approximation adiabatique.....	26
II.3. Limites de l'approximation adiabatique et de Born-Oppenheimer.....	27
III. Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger électronique.....	27
III.1. Approximation de Hartree.....	27
III.2. La méthode Hartree-Fock.....	28
III.3. Limites de la méthode HF.....	31
III.4. Formulation de la Corrélation Electronique.....	31
IV. Les Méthodes Post-Hartree-Fock.....	33

IV.1. Méthode perturbative : Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2).....	33
IV.2. Méthode des clusters couplés.....	35
IV.3. La méthode des clusters couplés explicitement corrélée CCSD(T)-F12.....	38
V. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	39
V.1. Quelques définitions essentielles.....	40
a. La densité électronique.....	40
b. La fonctionnelle.....	40
V.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	41
a. Premier théorème.....	41
b. Second théorème.....	42
V.3. Théorème de Kohn-Sham.....	43
V.4. Différents types de fonctionnelles.....	44
V.4.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	44
V.4.2. Approximation du gradient généralisée (GGA).....	45
V.4. 2.1. La fonctionnelle PBE.....	46
V.4. 3. Fonctionnelles hybrides (H-GGA).....	46
V.4. 3.1. La fonctionnelle B3LYP.....	46
V.4. 3.2. La fonctionnelle PBE0.....	47
V.4. 4. Fonctionnelles méta (M-GGA et HM-GGA).....	48
V.4. 4.1. La fonctionnelle M05-2X.....	49
V.5. Performances de la DFT.....	49
V.6. Méthode DFT dépendante du temps (TD-DFT).....	49
V.7. La théorie de la fonctionnelle de la densité-D3.....	50
VI. Les bases atomiques.....	51
VI.1. Bases explicitement corrélées.....	53
VI.2. Pseudo-potentiels atomiques.....	54
VII. Etude théorique de l'interaction d'un complexe moléculaire.....	56
VII.1. Energie d'interaction.....	56
VII.2. Erreur de Superposition de Base (BSSE).....	56
VIII. Étude de la nature de la liaison chimique.....	57
VIII.1. L'analyse NBO.....	58
X. Méthodes d'Analyse de Populations.....	59
X.1. Charge atomiques	59
VII. Programmes de calculs utilisés.....	61
VII.1. MOLPRO.....	61
VII.2. GAUSSIAN.....	62
VIII. Conclusion.....	62

Bibliographie Chapitre I.....	64
CHAPITRE II	
Etude systématique des complexes Zn^{q+} -imidazole ($q = 0, 1, 2$).....	68
I. Introduction.....	69
II. Détails des calculs.....	70
III. Résultats et discussion.....	72
III.1. Géométries d'équilibre optimisées.....	72
III.2. Energies de liaison.....	76
III.3. Nature des interactions au sein des complexes $Zn^{q+}Im$ ($q=0, 1,2$).....	80
III.4. Spectroscopie de vibration.....	84
IV. Conclusions.....	88
Bibliographie Chapitre II.....	89
CHAPITRE III	
Etude systématique des complexes $Zn^{q+}Im_n$ (où $q = 0, 1, 2$; $n = 1 - 4$).....	93
I. Introduction.....	94
II. Détails des calculs.....	96
III. Structures d'équilibre Optimisées, énergies de liaison, stabilité relative.	98
IV. Nature des interactions au sein des complexes $Zn^{q+}Im_n$	116
V. Spectroscopie vibrationnelle.....	129
VI. Spectroscopie électronique.....	131
VII. Conclusion.....	133
Bibliographie Chapitre III.....	135
Conclusion générale et perspectives.....	141
Bibliographie.....	144
Annexes.....	145

Table des figures

- 1.1 Diagramme des déterminants de Slater excités à partir de la référence HF.
- 1.2 Illustration de l'amélioration de l'énergie de corrélation de l'atome Be par l'utilisation des bases explicitement corrélées.
- 1.3 Interaction stabilisante biélectronique entre une orbitale occupée (donneur) et une orbitale vacante (accepteur).
- 2.1 Structures d'équilibre optimisées des complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$). En rouge, nous donnons aussi les charges atomiques du Zn et de l'azote protoné (N1) de l'imidazole calculées au niveau (R) MP2/6-311++G(d,p).
- 2.2 Orbitales moléculaires frontières (iso surface de densité tracée pour 0,02 u.a) des complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$) calculés au niveau M05-2X/6-311++G(d,p).
- 3.1 La structure de la thermolysine.
- 3.2 La structure de l'anhydrase carbonique.
- 3.3 Géométries d'équilibre optimisées des complexes Im_n ($n=2, 3, 4$). En rouge, nous donnons les distances (en Å) des liaisons hydrogènes.
- 3.4 Géométries d'équilibre optimisées des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_2$ ($q=0, 1, 2$) et la définition des paramètres donnés dans le tableau 3.2. Les chiffres en rouge correspondent aux charges sur le Zn et les atomes d'azote N.
- 3.5 Géométries d'équilibre optimisées des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_3$ ($q=0, 1, 2$) et la définition des paramètres donnés dans le tableau 3.4. Les chiffres en rouge correspondent aux charges sur le Zn et les atomes d'azote N.
- 3.6 Géométries d'équilibre optimisées des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_4$ ($q=0, 1, 2$) et la définition des paramètres donnés dans le tableau 3.7. Les chiffres en rouge correspondent aux charges sur le Zn et les atomes d'azote N.
- 3.7 Densité électroniques des orbitales moléculaire frontières des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_2$ ($q=0, 1, 2$) (iso surface de densité tracée pour 0,02 u.a) calculées au niveau M05-2X/6-311++G(d,p).

3.8 Densité électroniques des orbitales moléculaires frontières des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_3$ ($q=0, 1, 2$) (iso surface de densité tracée pour 0,02 u.a) calculées au niveau M05-2X/6-311++G(d,p).

3.9 Densité électroniques des orbitales moléculaires frontières des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_4$ ($q=0, 1, 2$) (iso surface de densité tracée pour 0,02 u.a) calculées au niveau M05-2X/6-311++G(d,p).

Table des Tableaux

2.1 Paramètres géométriques principaux (distance en Å) des complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$) calculés à différents de la théorie. Ces paramètres sont corrigés de la BSSE.

2.2 Energies de liaison (BEs, kcal.mol^{-1}) pour les complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$) calculées en prenant en compte de la correction de dispersion de Grimme (D3) dans les méthodes DFT.

2.3 Energies de liaison (BEs, kcal.mol^{-1}) pour les complexes ZnX ($\text{X}=\text{He, Ne, Ar}$) calculées en prenant en compte la correction de dispersion de Grimme (D3) dans les méthodes DFT.

2.4 Principale délocalisation de charge des interactions dominantes (donneur-accepteur) dans les complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$) calculé au niveau M05-2X/6-311++G(d,p)^a.

2.5 Attribution et nombre d'onde harmonique (ω_i , en cm^{-1}) des modes van der Waals intermonomer pour les complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$). Nous donnons leurs intensités IR (en, km/mol). Ces valeurs ont été calculées aux niveaux M05-2X/6-311++G(d,p).

2.6 Fréquence de vibration d'élongation calculées (scaled, Scale factor is 0,9417) et la complexation induite des shifts pour les complexes Zn^{q+}Im calculée au niveau M05-2X/6-311+G(d,p). Nous donnons également les intensités IR des bandes (I, km/mol).

3.1 Energies de liaison (BEs, kcal.mol^{-1}) des complexes Im_n ($n=2, 3, 4$) calculées en utilisant différentes fonctionnelles de la DFT ^a. Ces BEs sont corrigées de la BSSE. Nous avons utilisé la base 6-311++G(d,p) pour ces calculs.

3.2 Paramètres géométrique principaux des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q=0, 1, 2$; $n= 1-2$) calculés avec les fonctionnelles PBE0/6-311+G(d,p) et M05-2X/6-311+G(d,p). Les distances sont en Å.

3.3 Energies de liaison (BEs, kcal.mol^{-1}) des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q=0, 1, 2$; $n= 1-2$) calculées en utilisant différentes fonctionnelles. Ces BEs sont corrigées de la BSSE. Nous avons utilisé la base 6-311++G(d,p) dans ces calculs.

3.4 Paramètres géométriques principaux des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_3$ ($q=0, 1, 2$) calculés avec les fonctionnelles PBE0/6-311+G(d,p) et M05-2X/6-311+G(d,p). Les distances sont en Å.

3.5 Energies de liaison (BEs, kcal.mol⁻¹) des complexes Zn^{q+}Im₃ (q=0,1,2) calculées en utilisant différentes fonctionnelles. Ces BEs sont corrigées de la BSSE. Nous avons utilisé la base 6-311++G(d,p) dans ces calculs.

3.6 Energies totales (E, Hartree) et énergies relatives (E_R, kcal.mol⁻¹) des complexes Zn²⁺Im₃ et de leurs limites de dissociation les plus basses calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p).

3.7 Paramètres géométriques principaux des complexes Zn^{q+}Im₄ (q=0,1,2) calculées avec les fonctionnelles PBE0/6-311+G(d,p) et M05-2X/6-311+G(d,p). Les distances sont en Å.

3.8 Energies de liaison (BEs, kcal.mol⁻¹) des complexes Zn^{q+}Im₄ (q=0,1,2) calculées en utilisant différentes fonctionnelles. Ces BEs sont corrigées de la BSSE. Nous avons utilisé la base 6-311++G(d,p) dans ces calculs.

3.9 Energies totales (E, Hartree) et énergies relatives (E_R, kcal.mol⁻¹) des complexes Zn²⁺Im₄ et de leurs limites de dissociation les plus basses calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p).

3.10 Analyse perturbative au second-ordre des interactions (donneur-accepteur) d'électrons calculée avec la fonctionnelle M05-2X/6-311+G(d,p)^{a)}.

3.11 Energies d'excitation verticales (E, eV) pour les transitions S1 ← S0 des complexes Zn⁰Im_n et Zn²⁺Im_n et pour les transitions D1 ← D0 des complexes Zn⁺Im_n. Ils correspondent à la promotion d'électrons de la HOMO vers la LUMO.

Liste des abréviations

vdW : van der Waals

CCSD(T) : Méthodes clusters couplés standards avec simple, double et un traitement perturbatif des excitations triples.

CCSD(T)-F12 : Méthodes clusters couplés explicitement corrélées avec simple, double et un traitement perturbatif des excitations triples.

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité.

CBS : extrapolation dans l'ensemble des bases complètes.

SAPT : Théorie de perturbation à symétrie adaptée.

3D : Tridimensionnelle.

BO : Born-Oppenheimer.

BEs : Energies de liaison.

OM : Orbitale moléculaire.

OA : Orbitale atomique.

Im : Imidazole.

Zn : Zinc.

NBO : Natural Bond Orbital.

ZIFs : Zeolitic imidazolate frameworks.

LCAO : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

STO : Orbitale de type Slaterienne.

GTO : Orbitale de type Gaussienne.

HF : Hartree-Fock.

MP2 : Møller Plesset d'ordre 2.

HOMO : orbitale occupée de plus haute énergie.

LUMO : orbitale la plus basse vacante.

D3 : Correction de dispersion de Grimme.

BSSE : Erreur de superposition de bases.

CP : Correction contrepoids

Résumé

Le but de ce travail est d'examiner la capacité des fonctionnelles M05-2X, M05-2X+D3, PBE0, PBE0+D3, PBE, PBE+D3 et M11 avec ou sans inclusion de la correction de dispersion de Grimme (D3) pour la description précise et simultanée des complexes organométalliques de taille moyenne et leur utilisation dans l'étude de la structure d'équilibre, la stabilité, la spectroscopie et la liaison chimique (covalente, transfert de charge et van der Waals (vdWs)). Ceci a été fait par une comparaison directe des résultats obtenus par ces fonctionnelles avec ou sans inclusion de la correction de dispersion de Grimme (D3) et ceux issus des méthodes explicitement corrélées (R)CCSD(T)-F12 et (R)MP2-F12. Nous avons démontré que les fonctionnelles M05-2X+D3 et PBE0+D3 en connection avec la base 6-311++G(d,p) sont les fonctionnelles de choix. Ceci a été illustré à travers une étude systématique des complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$) qui jouent un rôle important en chimie, en biologie, en environnement et en industrie. Pour les complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$), nous avons comparé les résultats obtenus aux niveaux M05-2X, M05-2X+D3, PBE0, PBE0+D3, PBE, PBE+D3, M11 et ceux issus des méthodes explicitement corrélées (R)CCSD(T)-F12 et (R)MP2-F12. A travers ces comparaisons, nous avons établi la capacité et la fiabilité de la fonctionnelle M05-2X+D3 pour décrire précisément les interactions covalentes et non-covalentes entre Zn^{q+} et Im car elle donne des résultats en excellent accord avec ceux issus des méthodes ab initio hautement corrélées. Les fonctionnelles PBE0 et M11 peuvent être aussi utilisées pour les applications.

Par la suite, nous allons profiter de la haute performance des fonctionnelles M05-2X et PBE0 avec ou sans inclusion de la correction de dispersion de Grimme (D3) en connection avec la base 6-311++G(d,p) pour étudier la structure d'équilibre, la stabilité, la spectroscopie et la liaison chimique (covalente, transfert de charge et van der Waals (vdWs)) des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q = 0, 1, 2$; $n = 1-4$). Ce travail à l'échelle microscopique, est utile pour comprendre la structure et la liaison se produisant dans les sites actifs contenant du zinc dans des systèmes biologiques (e.g. protéines). De plus, nos résultats peuvent être utilisés pour la détermination des champs de force précis pour les métalloprotéines ou les ZIFs.

Les structures de type zéolite-imidazole (Zeolitic-Imidazolate Frameworks ou ZIFs) sont composées de molécules organiques (e.g. molécules imidazoles) liées entre elles par des ions métalliques bivalents M^{2+} (e.g. $\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$). Ces composés présentent une structure

topologique bien stabilisée avec une large diversité de structure. Ils présentent ainsi une forte porosité qui est potentiellement utilisée dans la capture et le stockage du CO₂ et dans son piégeage sélectif.

Ces quantités au niveau microscopique sont nécessaires pour déduire les propriétés macroscopiques et thermochimiques de ces composés avec une bonne précision après incorporation dans des simulations dynamiques.

Abstract

The main goal of this work is to examine the capabilities of M05-2X, M05-2X+D3, PBE0, PBE0+D3, PBE, PBE+D3 and M11 functionals with and without inclusion of D3 dispersion correction for the accurate description of medium sized organometallic compounds and therefore their use for the determination of study of the equilibrium structure, the stability, the spectroscopy and the chemical bonding (covalent, charge transfer and van der Waals) of Zn^{q+}Im ($q = 0,1,2$) complexes. This is done through close comparisons of the results obtained by the M05-2X, M05-2X+D3, PBE0, PBE0+D3, PBE, PBE+D3, M11 functionals with and without inclusion of D3 dispersion correction and those from the standard ((R)MP2 and (R)CCSD(T)) and explicitly correlated ab initio methods (R)CCSD(T)-F12 and (R)MP2-F12. Therefore, we definitely establish that M05-2X+D3 and PBE0+D3 in connection with the 6-311++G(d,p) basis set are the methods of choice for the accurate description of medium sized organometallic compounds. This is illustrated through a systematic study of Zn^{q+}Im of ($q=0, 1, 2$) complexes which play crucial roles in chemical, biological and industrial domains. Through these comparisons, we show that the results obtained at the M05-2X, M05-2X+D3, PBE0, PBE0+D3, PBE, PBE+D3, M11 levels are in good agreement with those explicitly correlated (R) MP2-F12 and (R)CCSD(T)-F12 methods. Through these comparisons, our study establishes the ability and reliability of M05-2X+D3 functional for the accurate description of covalent and noncovalent interactions between Zn^{q+} and Im since it leads to close agreement with the large ab initio techniques. PBE0 and M11 may be used also for that purposes. Then, we used high performance M05-2X and PBE0 functionals with and without inclusion of D3 dispersion correction in connection along with the 6-311++G(d,p) basis set to study the equilibrium structure, the stability, the spectroscopy and the chemical bonding (covalent, charge transfer and van der Waals) of $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q = 0, 1, 2, n = 1-4$) complexes. This work, at the microscopic level, is useful for understanding the structural and bonding occurring in naturally zinc-binding sites and to figure out the behavior of much more complex biological systems. This should help for designing new zinc-binding proteins and more generally new metal sites in known proteins or ZIFs. The structural backbone of ZIFs is constructed from tetrahedral units formed by one bivalent metal ion ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$) and four imidazolate anions. Such compounds present a

well-established structural topology with a large structural diversity. They exhibit a high porosity which is potentially used for gas storage and separation techniques.

Such quantities at the microscopic level are needed to deduce the macroscopic and thermochemical properties of these compounds with good accuracy after incorporation into dynamical simulations.

Introduction générale

Les complexes entre imidazole et dérivés des métaux de transition jouent un rôle important en chimie, en biologie, en environnement et industrie [1-4]. En raison de la forte liaison entre les ions métalliques et les atomes d'azote des molécules imidazoles, ces complexes présentent une structure topologique bien stabilisée avec une large diversité de structure. Ils présentent ainsi une forte porosité qui est potentiellement utilisable dans la capture et le stockage du CO₂ et dans son piégeage sélectif [5-7]. Les structures de type métal-organique (Metal-Organic Frameworks ou MOFs) se composent de métaux de transition (M = Zn, Co, Fe,..) reliés entre eux par des ligands imidazoles (Im). Ces structures sont principalement utilisées dans le stockage et la séquestration des gaz (e.g : CO₂, CH₄,...). En effet, les parties organiques constituant les MOFs interagissent avec les molécules de gaz pour les piéger.

L'une des sous-unités des MOFs est la zéolite – imidazole (Zeolitic-Imidazolate Framework ou ZIF). Par exemple, le motif Zn²⁺Im₄ est présent dans les structures de type zéolites. La structure de la ZIF est basée sur une zéolite dans laquelle les atomes d'oxygène sont remplacés par des molécules d'imidazole et les atomes de silicium sont remplacés par des atomes de zinc (cf. figure 1).

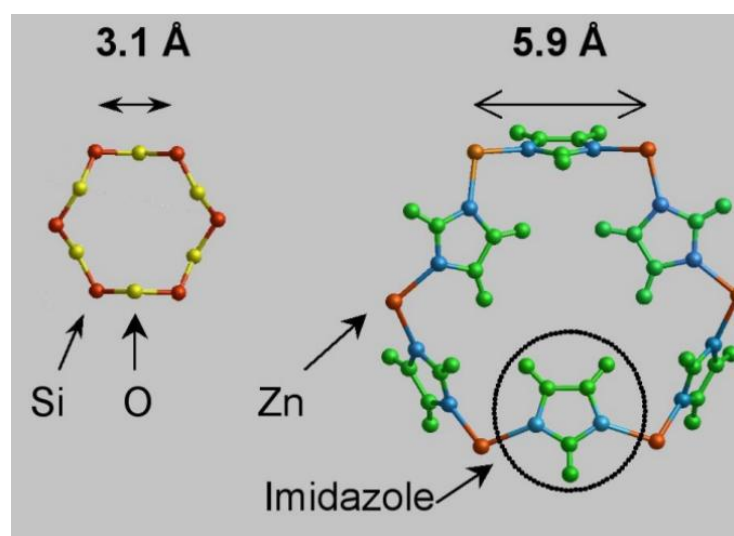


Figure 1 : La structure de la ZIF et de la zéolite ayant servi de modèle

Les molécules d'imidazole interagissent avec le CO₂, et les atomes de zinc servent à lier et à maintenir la structure pour garder les caractéristiques de la zéolithe. Ainsi, la ZIF possède une cavité laissant le passage pour de petites molécules, qui peuvent se trouver piégées dans ces « cages » grâce à des interactions avec la partie organique de la molécule. En effet, la structure complète d'une cage de la ZIF est composée de trop d'atomes pour pouvoir être optimisée directement avec une bonne précision. Nous avons donc procédé par étapes, en commençant par optimiser la molécule d'imidazole seule.

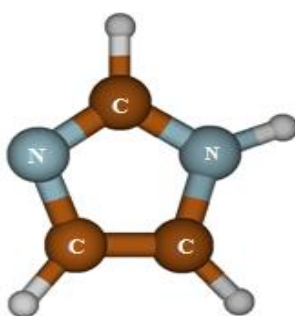


Figure 2 : Une molécule d'imidazole

Cette molécule est composée d'un cycle avec deux atomes d'azote, trois atomes de carbone et quatre atomes d'hydrogène. Les doubles liaisons et les doublets électroniques libres des atomes d'azote font de cette molécule un choix idéal pour composer la structure de la ZIF et pour interagir avec CO₂.

Le zinc est le deuxième élément chimique le plus abondant après le fer dans les organismes vivants. Dans les milieux biologiques, la molécule d'imidazole agit comme ligand naturel du cation Zn²⁺. Ces complexes interviennent dans des processus biologiques très importants: ils constituent la partie principale des sites actifs de certains métalloenzymes telles que l'anhydrase carbonique et la thermolysine [8-11]. Par conséquent, la coordination de l'ion Zn²⁺ est principalement contrôlée par le type de ligand, la taille et l'énergie d'interaction. La quasi-totalité des Zn-enzymes possèdent des interactions entre les ions Zn²⁺ et l'atome d'azote déprotoné de la molécule d'imidazole.

La caractérisation des interactions des ions Zn²⁺ avec des ligands d'imidazole est importante pour la compréhension de l'activité d'une grande variété des métalloenzyme à zinc au niveau moléculaire.

Le point crucial dans ce type de problématique est la description correcte de l'interaction entre les deux entités : molécule/atome–molécule. Ces systèmes sont faiblement liés, leurs interactions mutuelles sont de nature van der Waals. De façon générale, la description précise des interactions à longue portée représente encore un challenge en chimie quantique. Néanmoins, les développements méthodologiques récents en chimie quantique et la forte montée en puissance des performances des ressources informatiques permettent d'y apporter des réponses satisfaisantes. Les études présentées dans cette thèse se concentrent donc sur l'application et la validation de ces nouvelles méthodologies pour étudier la structure, la liaison chimique, la stabilité des complexes organométallique, et pour tester l'importance de la corrélation électronique sur les paramètres macroscopiques (e.g. énergie de liaison...)

Plan de la thèse

Le présent manuscrit comporte trois parties :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les méthodes et les outils théoriques permettant de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Après la présentation des approximations employées, nous détaillons les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock nécessaires pour la résolution du problème électronique. Nous introduisons, également, une présentation détaillée des méthodes explicitement corrélées assurant une prise en compte d'une grande partie de l'énergie de corrélation électronique. Ensuite, nous abordons une autre famille de méthodes de calculs quantiques, les méthodes de la fonctionnelle de la densité, DFT. Avec ce large éventail de méthodes de calcul, il nous est possible d'étudier la structure électronique des systèmes moléculaires choisis et de valider l'utilisation des méthodes de la fonctionnelle de la densité, DFT.

Dans le deuxième chapitre, nous allons tester et valider l'utilisation des méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour traiter les structures d'équilibre, la stabilité la spectroscopie, la liaison chimique (covalente, transfert de charge et van der Waals) et le rôle de la dispersion dans la stabilité des complexes $Zn^{q+}Im$ ($q=0, 1, 2$). La validation est basée sur une stratégie de comparaison directe des résultats obtenus par les fonctionnelles (PBE0, PBE0+D3, PBE, PBE+D3, M05-2X, M05-2X+D3 et M11), avec ou sans inclusion de la correction de dispersion de Grimme (D3) implémentée dans le programme GAUSSIAN09 et (G09-D.01) [12], associées à la base 6-311++G(d,p) et ceux générés à partir de l'utilisation des méthodes post-Hartree-Fock standards (R)CCSD(T) et (R)MP2 et les nouvelles techniques explicitement

corrélées (R)MP2-F12 et (R)CCSD(T)-F12, qui tiennent également compte de la corrélation électronique en connection avec les bases à valence augmentée, polarisée, corrélée et consistante de type Double et Triple Zéta (en anglais augmented correlated consistent polarised Valence Double and Triple Zéta "aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ and aug-cc-pVTZ(-PP)). Ces méthodes donnent des résultats suffisamment précis avec un coût de calcul réduit. Pour les espèces neutres Zn^0Im , nous avons trouvé deux formes stables faiblement liées. Elles sont notées $\text{Zn}^0\text{Im I}$ et $\text{Zn}^0\text{Im II}$. Le premier complexe $\text{Zn}^0\text{Im I}$ présente une structure plane avec une liaison de type σ entre l'atome de zinc et l'atome d'azote non protoné de la molécule d'imidazole et le deuxième complexe $\text{Zn}^0\text{Im II}$ correspond à la structure du ferrocène. Les isomères les plus stables des espèces ioniques se composent d'une liaison relativement forte entre l'atome de zinc et l'atome d'azote non protoné de la molécule d'imidazole. Les rôles des différents types d'interactions covalentes et non-covalentes au sein de ces complexes sont discutés après l'analyse de leurs spectres vibrationnels, des orbitales naturelles (NBO, Natural Bond Orbital), des charges et l'analyse des orbitales moléculaires frontières. Pour les espèces neutres, les interactions de van der Waals et le transfert de charge à travers des interactions covalentes ainsi que non-covalentes sont présentes, alors que la liaison au sein des espèces ioniques est dominée par le transfert de charge depuis l'atome de zinc vers la molécule d'imidazole. Ces résultats sont importants pour comprendre, au niveau microscopique, la structure et la liaison dans les ZIFs et les Zn-enzymes. Notre étude établit la capacité et la fiabilité des fonctionnelles M05-2X et PBE0 pour la description correcte et simultanée des interactions covalentes et non-covalentes car elles donnent des résultats en excellent accord avec ceux issus des méthodes post-Hartree-Fock. Par conséquent, les fonctionnelles M05-2X et PBE0 sont recommandées pour l'étude des complexes organométalliques de grande taille ayant des applications en biologie et en industrie.

Dans le dernier chapitre, nous allons profiter de la bonne performance des fonctionnelles M05-2X et PBE0 de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'inclusion de la correction de dispersion de Grimme (D3) pour traiter la liaison, la structure, la stabilité et la spectroscopie des complexes entre Zn^{q+} et l'imidazole (Im), $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ (où $q = 0, 1, 2$; $n = 1-4$). Ces entités sont des sous-unités des ZIFs (Zeolitic Imidazolate framework) et des Zn-enzymes, qui jouent des rôles très importants dans les domaines industriels et biologiques. D'un point de vue industriel et environnemental, la molécule d'imidazole est le principal liant organique dans les ZIFs (Zeolitic Imidazolate frameworks). Pour chaque espèce, nous avons déterminé plusieurs nouvelles structures non identifiées précédemment. Nos calculs montrent une compétition entre la solvation de l'atome métallique, soit par des interactions de type σ ou des interactions de type

π -stacking, et le transfert de proton à travers la liaison hydrogène dans les espèces chargés. Ceux-ci sont liés à des propriétés structurales du cation zinc au sein des ZIFs et des Zn-enzymes. En outre, nous avons montré que les sous-unités $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_n$ n'absorbent pas dans le domaine visible, ce qui peut être expliqué par la photostabilité des ZIFs. Nos résultats sont importants pour le développement de nouvelles applications des ZIFs et des métalloenzymes.

Bibliographie :

- [1] Edsall, J. T.; Felsenfeld, G.; Goodman, D. W. S.; Gurd, F. R. N. The association of imidazole with the ions of zinc and cupric copper. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3054 (1954).
- [2] Bauman Jr, J. E.; Wang, J. C. Imidazole complexes of Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), and Silver(I). *Inorg. Chem.* **3**, 368 (1964).
- [3] Tabushi, I.; Kuroda, Y. Bis(histamino)cyclodextrin-zinc-imidazole complex as an artificial carbonic anhydrase. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4580 (1984).
- [4] Török, I.; Surdy, P.; Rockenbauer, A.; Korecz Jr, K.; Anthony, G. A.; Koolhaas, A.; Gajda, T. Nickel(II)-, copper(II)- and zinc(II)-complexes of some substituted imidazole ligands. *J. Inorg. Biochem.* **71**, 7-14 (1998).
- [5] Wang, B.; Cote, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. *Nature*, **453**, 207 (2008).
- [6] Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, O.; Yaghi, O. M. high-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. *Science*, **319**, 939 (2008).
- [7] Prakash, M.; Sakhavand, N.; Shahsavari, R. H₂, N₂, and CH₄ gas adsorption in zeolitic imidazolate framework-95 and -100: ab initio based grand canonical monte carlo simulations. *J. Phys. Chem. C.* **117**, 24407-24416 (2013).
- [8] Appleton, D. W.; Sarkar, B. Studies of Zn(II) and Co(II) complexes of imidazole and n-methylimidazole with regard to the activity related ionization in carbonic anhydrase. *Bioinorg Chem.* **7**, 211-224 (1977).
- [9] Vallee, B. L.; Auld, D. S. Active-site zinc ligands and activated H₂O of zinc enzymes. *Proc. Matrix Metalloproteinase Conf.* **5** (1992).
- [10] Parkin, G. Synthetic analogues relevant to the structure and function of zinc enzymes. *Chem. Rev.* **104**, 699-767 (2004).
- [11] Dołęga, A.; Farmas, A.; Baranowska, K.; Herman, A. Novel zinc complexes with acetylacetonate, imidazole and thiolate ligands. Crystal structure of a zinc complex of relevance to farnesyl transferase. *Inorg. Chem. Comm.* **12**, 823 (2009).
- [12] Gaussian 09, Revision D.01, 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **(2009)**.

Chapitre I

Méthodes et outils théoriques

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les principes fondamentaux, les approximations et les outils nécessaires à la résolution de l'équation du problème électronique que nous avons utilisé dans notre étude. Après avoir introduit l'approximation de Born-Oppenheimer, une première partie sera consacrée à la méthode Hartree-Fock et aux méthodes post-Hartree-Fock. Ensuite, nous abordons une autre famille de méthodes de calculs quantiques, les méthodes de la fonctionnelle de la densité, DFT.

I. Equation de Schrödinger

En chimie quantique, un système moléculaire est décrit par la fonction d'onde totale $\Psi(R, r)$ donnée par l'équation de Schrödinger [13] stationnaire :

$$H \Psi(R, r) = E_T \Psi(R, r) \quad (1.1)$$

Où H est l'hamiltonien total non-relativiste indépendant du temps du système, $\Psi(R, r)$ est la fonction d'onde indépendante du temps, r et R sont les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement et E_T est l'énergie du système.

Une fois connue la fonction d'onde, on peut déduire de nombreuses propriétés attachées au système (géométrie moléculaire, moment dipolaire, spectre électronique, spectre vibrationnel, spectre rotationnel,...) ainsi que des descripteurs de réactivité (indices de charge, charge atomiques, duretés, molleses, fonctions de Fukui ...).

En unité atomique ($\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$), l'hamiltonien d'un système de N noyaux et n électrons peut être présenté sous la forme suivante:

$$H(R, r) = T_N(R) + T_e(R) + V_{NN}(R) + V_{Ne}(R, r) + V_{ee}(r) \quad (1.2)$$

avec :

- T_N est l'opérateur énergie cinétique des noyaux :

$$T_N(\mathbf{R}) = -\sum_{k=1}^N \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2$$

- T_e est l'opérateur énergie cinétique des électrons :

$$T_e(\mathbf{r}) = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

- V_{n-n} est l'opérateur énergie potentielle de répulsion électronique :

$$V_{n-n}(\mathbf{r}) = \sum_i^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

- V_{n-N} est l'opérateur énergie potentielle d'attraction des électrons par les noyaux :

$$V_{n-N}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = -\sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}}$$

- V_{N-N} est l'opérateur énergie potentielle de répulsion des noyaux :

$$V_{N-N}(\mathbf{R}) = \sum_k^N \sum_{l<k}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{lk}}$$

où les indices i, j sont associés aux électrons et k, l aux noyaux dont Z_k et Z_l sont leurs charges relatives. r_{ij} est la distance entre les électrons i et j . De même R_{lk} est la distance entre les noyaux l et k .

La résolution de l'équation (1.1) pour des systèmes à plusieurs électrons nécessite l'introduction d'une succession d'approximations, portant à la fois sur la fonction d'onde et l'opérateur H , telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation Orbitale.

II. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

II.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (BO) [14] a été avancée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer. Elle consiste à séparer les mouvements des noyaux et ceux des électrons. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons, beaucoup moins lourds que les noyaux,

peuvent s'adapter quasi instantanément aux déplacements nucléaires. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de résoudre les problèmes nucléaires et électroniques de façon indépendante. L'hamiltonien total du système peut alors être décomposé comme la somme d'un hamiltonien électronique H_e et un hamiltonien nucléaire H_N :

$$H = H_e + H_N \quad (1.3)$$

avec

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} \quad \text{et} \quad H_N = T_N \quad (1.4)$$

Le terme V_{NN} ne dépend que de la position des noyaux et joue donc le rôle de paramètre dans cette équation électronique.

La fonction d'onde $\Psi(R, r)$ s'écrit donc comme le produit d'une fonction d'onde électronique $\Psi_e(R, r)$ par une fonction d'onde nucléaire électronique $\Psi_N(R)$:

$$\psi(R, r) = \psi_e(R, r) \psi_N(R) \quad (1.5)$$

Telle que la fonction propre $\Psi_e(R, r)$ de l'hamiltonien électronique H_e , appelée fonction d'onde électronique, dépend explicitement des coordonnées électroniques et paramétriquement des coordonnées des noyaux. La valeur propre de H_e s'interprète comme l'énergie potentielle du mouvement nucléaire caractérisé par la fonction d'onde $\Psi_N(R)$.

Dans le cadre de cette approximation, la fonction d'onde $\Psi(R, r)$ du système s'écrit comme une combinaison linéaire infinie des fonctions d'onde électroniques $\Psi_e(R, r)$ dont les coefficients sont des fonctions d'onde nucléaires $\Psi_N(R)$.

$$\psi(R, r) = \sum_{i=1}^n \Psi_{Ni}(R) \Psi_{ei}(R, r) \quad (1.6)$$

avec i l'indice désignant l'état électronique $\Psi_{ei}(R, r)$.

Cette écriture stipule que les noyaux se déplacent dans un champ électronique moyen créé par les électrons.

Notons que l'approximation de BO est une très bonne approximation. Seulement, elle cesse d'être valable lorsque la molécule est dans des états électroniques, vibrationnels et rotationnels très excités car les noyaux sont rapides et leurs vitesses ne sont pas négligeables devant celles des électrons.

II.2. Approximation adiabatique

L'approximation adiabatique, consiste à négliger les interactions entre les différents états électroniques. En remplaçant dans l'équation (1.1) la fonction d'onde Ψ par son expression (1.6), en utilisant l'orthogonalité des fonctions d'onde et en multipliant à gauche par $\langle \Psi_{ej} |$, on obtient un système d'équations couplées pour les fonctions d'onde nucléaires.

$$\nabla_N^2 \Psi_{Nj}(R) E_{ej}(R) + \sum_{i=j}^{\infty} \{ 2 \langle \Psi_{ej} | \nabla_N | \Psi_{ei} \rangle (\nabla_N \Psi_{Ni}(R)) + \langle \Psi_{ej} | \nabla_N^2 | \Psi_{ei} \rangle \Psi_{Ni}(R) \} = E_T \Psi_{Nj}(R) \quad (1.7)$$

On a un couplage entre les différents états électroniques par l'opérateur énergie cinétique des noyaux. Les termes $\langle \Psi_{ej} | \nabla_N | \Psi_{ei} \rangle$ et $\langle \Psi_{ej} | \nabla_N^2 | \Psi_{ei} \rangle$ sont des éléments de matrice non diagonaux. Négliger ces couplages, constitue une approximation dite approximation adiabatique et suppose que la fonction d'onde électronique Ψ_{ei} varie peu avec R .

L'équation (1.7) s'écrit alors :

$$\left[\langle \Psi_{ej} | \nabla_N^2 | \Psi_{ei} \rangle + \nabla_N^2 + E_{ej} \right] \Psi_{Ni}(R) = E_T \Psi_{Ni}(R) \quad (1.8)$$

Le terme, $\langle \Psi_{ej} | \nabla_N^2 | \Psi_{ei} \rangle$ est appelé correction diagonale. Il est négligé dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) à cause de sa faible valeur et la faible variation de la fonction d'onde électronique Ψ_{ej} en fonction de R .

L'équation de Schrödinger se met alors sous la forme suivante :

$$\left[\nabla_N^2 + E_{ej} \right] \Psi_{Ni} = E_T \Psi_{Ni} \quad (1.9)$$

Soit $[T_N^2 + V_i(R)]\psi_{Ni} = E_T \psi_{Ni}$. Cette équation décrit les états moléculaires dans une énergie électronique $E_{ej}(R)$ donnée, que l'on note en général $V_j(R)$ et que l'on appelle énergie potentielle.

Donc une fois l'approximation adiabatique et de Born-Oppenheimer justifiées, le calcul procède donc en deux étapes:

- Une première partie qui consiste à résoudre le problème électronique à noyaux supposés fixes, afin de trouver l'énergie $E_{ei}(R)$ pour chaque état électronique et pour différentes configurations nucléaires.

$$H_e(r, R)\Psi_e(r, R) = E_e(R)\Psi_e(r, R) \quad (1.10)$$

- Une deuxième partie qui consiste à traiter le problème du mouvement des noyaux (1.11) dans la surface d'énergie potentielle

$$[T_N(R)E_e(R)]\Psi_N(R) = E(R)\Psi_N(R) \quad (1.11)$$

II.3. Limites de l'approximation adiabatique et de Born-Oppenheimer

L'approximation adiabatique n'est valable que si les fonctions d'onde électroniques varient lentement avec la configuration des noyaux. Elle peut s'avérer insuffisante pour des systèmes à évolution rapide tels que les zones de collisions ou les régions des croisements évités de surface d'énergie potentielle, autrement dit quand il existe un couplage assez fort entre les états électroniques.

L'approximation de Born-Oppenheimer cesse d'être valable quand la molécule est dans des états électroniques, vibrationnels et rotationnels très excités car les mouvements des noyaux sont rapides et leurs vitesses ne sont pas négligeables devant le temps de réarrangement des électrons et dans les états électroniques dégénérés (pour les systèmes polyatomiques).

III. Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger électronique

III.1. Approximation de Hartree

L'équation de Schrödinger électronique (1.10) ne peut être résolue de façon exacte que pour des systèmes moléculaires à un électron (comme l'ion moléculaire H_2^+). Pour des systèmes à plusieurs électrons, cette résolution analytique est impossible à cause des termes biélectroniques

en $1/r_{ij}$ qui empêchent la séparation des variables électroniques. On ne sait pas résoudre analytiquement le problème électronique à n corps sous sa forme la plus générale. On fait donc l'approximation orbitale introduite par Hartree [15] qui consiste à considérer que chaque électron se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons. La fonction d'onde électronique Ψ_e (R, r) écrite alors sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques Φ_n dépendant chacune des coordonnées d'un seul électron :

$$\Psi_e(R, r) = \Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_n = \Psi(1, 2, 3 \dots n) \quad (1.12)$$

Le spin électronique est pris en compte en introduisant une fonction de spin qui est développée sur la base des deux fonctions α et β caractérisées par un nombre quantique de spin m_s . Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue une spin-orbitale.

III.2. La méthode Hartree-Fock

L'approximation proposée par Hartree (1.12) a été corrigée par Fock [16], qui a expliqué que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde multiélectronique doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques. Pour tenir-compte de ce principe, Fock [16] a proposé d'écrire la fonction d'onde électronique Ψ_e sous forme d'un déterminant, appelé déterminant de Slater [17].

$$\Psi_e(X_1, X_2, \dots, X_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Phi_1(X_1) & \dots & \Phi_n(X_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(X_n) & \dots & \Phi_n(X_n) \end{bmatrix} \quad (1.13)$$

où le facteur $1/\sqrt{n!}$ est un facteur de normalisation et $n!$ est le nombre de permutations possibles des électrons deux à deux.

La fonction d'onde décrite sous cette forme assure l'antisymétrie, conséquence directe du principe d'exclusion de Pauli.

L'énergie électronique E_e associée au déterminant de Slater est donnée par :

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (1.14)$$

L'hamiltonien électronique H_e est donné par :

$$H_e = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.15)$$

avec $h(i)$ un opérateur mono-électronique défini par :

$$h(i) = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{d_{ik}} \quad (1.16)$$

où d_{ik} représente la distance entre l'électron i et le noyau k .

Il faut maintenant introduire les intégrales coulombiennes J_{ij} et d'échanges biélectroniques K_{ij} déterminées par l'action des opérateurs de Coulomb J_j et d'échange K_j sur une orbitale moléculaire :

$$J_i | \Phi_i(2) \rangle = \langle \Phi_j(1) | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_j(1) \rangle \Phi_i(2) \quad (1.17)$$

$$K_j | \Phi_i(2) \rangle = \langle \Phi_j(1) | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_i(1) \rangle \Phi_j(2) \quad (1.18)$$

Les intégrales de Coulomb et d'échange s'écrivent alors :

$$J_{ij} = \langle \Phi_i(1) \Phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_i(1) \Phi_j(2) \rangle \quad (1.19)$$

$$K_{ij} = \langle \Phi_i(1) \Phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_i(2) \Phi_j(1) \rangle \quad (1.20)$$

Les intégrales coulombiennes J_{ij} représentent l'énergie moyenne de répulsion des électrons occupant les orbitales moléculaires Φ_i et Φ_j . Les intégrales d'échanges K_{ij} n'ont pas de signification physique au sens classique, mais elles sont présentes pour rendre la fonction d'onde antisymétrique.

Finalement, l'expression générale de l'énergie associée à un déterminant de Slater pour un système comportant n électrons s'écrit :

$$E_e = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_i^n \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.21)$$

L'énergie calculée est toujours supérieure à l'énergie exacte d'après le principe variationnel. Ce qui signifie que le signe de l'erreur est toujours connu, donc pour obtenir l'énergie Hartree-Fock, il faut minimiser l'énergie calculée en modifiant les spin-orbitales et en leur imposant une contrainte d'orthonormalisation :

$$\delta E_e - \sum_{i,j}^n \varepsilon_{ij} \delta \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = 0 \quad (1.22)$$

avec ε_{ij} qui sont des multiplicateurs de Lagrange.

On peut introduire l'opérateur de Fock :

$$F(i) = h(i) + \sum_j^n (j_j - K_j) \quad (1.23)$$

qui permet d'exprimer δE_e en fonction de l'opérateur de Fock :

$$\delta E_e = \sum_i^n (\langle \delta \Phi_i | F(i) | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_i | F(i) | \delta \Phi_i \rangle) \quad (1.24)$$

Ceci permettant d'obtenir les équations de Hartree-Fock suivantes :

$$F(i) \Phi_i = \sum_i^n \delta_{ij} \Phi_i \quad (1.25)$$

Les coefficients de Lagrange étant hermitique, on peut modifier l'équation (1.21)

$$\sum_i^n \langle \delta \Phi_i | F(i) | \Phi_i \rangle - \sum_{i,j}^n \varepsilon_{ij} \delta \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = 0 \quad (1.26)$$

Ces équations peuvent aussi s'exprimer dans le jeu des orbitales d'espace doublement occupées ϕ_i appelées « orbitales canoniques » associées aux valeurs propres ε_i telles que :

$$F(i) \Phi_i = \varepsilon_{ij} \Phi_i \quad (1.27)$$

où l'opérateur de Fock est exprimé à partir des solutions Φ à travers les opérateurs de Coulomb et d'échange :

$$F = h + \sum_j^{\text{occ}} (2J_i - K_j) \quad (1.28)$$

Les équations Hartree-Fock forment un système d'équations couplées qui doivent être résolues simultanément. Pour ce faire, la méthode la plus utilisée est la méthode du champ auto-cohérent ou SCF (pour Self Consistent Field [18]). C'est une méthode itérative dont la résolution suit ce processus :

$$\begin{aligned} F^{(0)} \Phi^{(1)} &= \varepsilon^{(1)} \Phi^{(1)} \\ F^{(1)} \Phi^{(2)} &= \varepsilon^{(2)} \Phi^{(2)} \\ &\dots\dots\dots \\ F^{(n-1)} \Phi^{(n)} &= \varepsilon^{(n)} \Phi^{(n)} \end{aligned} \quad (1.29)$$

Pour la première itération, l'opérateur de Fock $F^{(0)}$ est construit à partir d'un jeu d'orbitales d'essai. La résolution de l'équation Hartree-Fock fournit un nouveau jeu d'orbitales $\Phi^{(1)}$ qui sera ensuite utilisé pour construire un nouvel opérateur de Fock et ainsi de suite. Le calcul est arrêté lorsqu'une convergence satisfaisante sur l'énergie et la fonction d'onde est obtenue. La convergence est estimée entre chaque itération par les relations : $\Phi^{(n)} = \Phi^{(n+1)} + \delta(\Phi)$ et $\varepsilon(n) = \varepsilon(n+1) + \delta(\varepsilon)$

III.3. Limites de la méthode Hartree-Fock

L'inconvénient de la méthode Hartree-Fock est qu'elle sous-estime l'énergie d'interaction entre les électrons puisqu'elle néglige toutes les interactions instantanées entre les électrons et ainsi toute corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. L'énergie Hartree-Fock (E_{HF}) ne représente qu'environ 99% de l'énergie exacte. La différence c'est-à-dire environ 1% restant, porte le nom de l'énergie de corrélation électronique. La contribution de l'énergie de corrélation est faible par rapport à l'énergie exacte, mais elle reste très importante pour décrire les propriétés physico-chimiques des systèmes considérés telles que la rupture et la formation des liaisons, la structure 3D des molécules, etc.

III.4. Formulation de la Corrélation Electronique

Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Cela signifie donc que l'énergie obtenue par la méthode Hartree-Fock

(E_{HF}) est toujours supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental (E_0). En effet, la méthode Hartree-Fock ne tient pas compte des effets de corrélation électronique au sein d'un système moléculaire. Il existe deux types de corrélations, la corrélation statique et la corrélation dynamique.

La différence entre l'énergie Hartree-Fock (E_{HF}) et l'énergie exacte (E_0) est appelée énergie de corrélation électronique (E_{corr}), définie par :

$$E_{\text{corr}} = E_0 - E_{\text{HF}} < 0$$

E_{corr} est d'une grande importance. Il est nécessaire de pouvoir la prendre en compte pour les calculs des propriétés d'un système moléculaire et de pouvoir l'intégrer au sein d'un calcul de structure électronique. Avant de présenter les différentes approches permettant de tenir compte de ces effets de corrélation électronique, il est utile d'introduire les concepts de corrélation dynamique et de corrélation statique.

Corrélation statique : c'est la corrélation relative à la nature multiconfigurationnelle de la fonction d'onde. Elle existe dans un système lorsqu'au moins deux des déterminants sur lesquels s'exprime la fonction d'onde interagissent. La récupération de cette forme de corrélation requière l'utilisation des méthodes multiconfigurationnelles pour obtenir une description qualitativement correcte de la structure électronique. De tels cas se présentent lorsque les orbitales sont dégénérées. Les situations de quasi-dégénérescence se rencontrent notamment dans des états excités ou à la limite de dissociation. Cette forme de corrélation est récupérable à longue portée et elle se corrige facilement car les états quasi-dégénérés sont très peu nombreux. De tels cas se présentent lorsque l'état considéré est un état à couches ouvertes de bas spin ou lorsque plusieurs orbitales sont dégénérées.

La corrélation dynamique résulte de la répulsion coulombienne entre deux électrons à relativement courte distance l'un de l'autre. Pour la décrire, il faut inclure dans la fonction d'onde un grand nombre de déterminants de Slater obtenus en excitant les électrons vers des orbitales virtuelles de hautes énergies (au-delà de l'espace des orbitales de valence). Cependant, contrairement au cas de la corrélation statique, chacun de ces déterminants à un coefficient

relativement faible par rapport au coefficient du déterminant Hartree-Fock, ce qui permet de concevoir des approches partant du déterminant Hartree-Fock et ajoutant de façon assez systématique un ensemble de déterminants excités. Nous allons décrire trois familles de méthodes de fonction d'onde couramment utilisées pour inclure la corrélation dynamique : la méthode des perturbations, la méthode des clusters couplés et les méthodes de la fonctionnelle de la densité, DFT.

IV. Les Méthodes post-Hartree-Fock

Les méthodes post-Hartree-Fock permettent de traiter les effets de corrélation électronique qui ne sont pas pris en compte dans l'approche Hartree-Fock. Ces méthodes font appel à une fonction d'onde multiconfigurationnelle solution du problème à n électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater et utilisent la fonction d'onde HF comme point de départ :

$$\Psi = a_0 \Psi_{\text{HF}} + \sum_{i \neq 0} a_i \Psi_i \quad (1.30)$$

où a_0 est en général proche de 1 est déterminé par les conditions de normalisation.

Ces méthodes de corrélation diffèrent dans la manière de calculer les coefficients a_i . Les déterminants additionnels sont obtenus par excitations des électrons des orbitales occupées de la fonction d'onde HF vers les orbitales initialement vacantes suivant le diagramme (Figure 1.1). Les Ψ_i s'appellent déterminants excités de Slater.

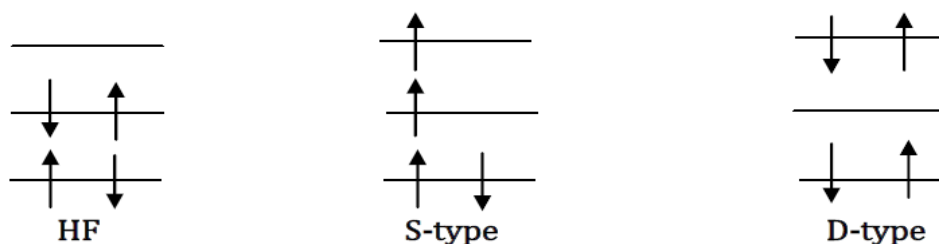


Figure 1.1 : Diagramme des déterminants de Slater excités à partir de la référence HF

IV.1. Méthode perturbative : Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2)

La méthode de Møller-Plesset (MP) [19] est une méthode post-Hartree-Fock. Elle améliore la méthode de Hartree-Fock en y apportant les effets de corrélation électronique au moyen de la

théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger [20-21]. Le principe de cette méthode consiste à écrire la fonction d'onde, l'hamiltonien et l'énergie du système moléculaire sous la forme d'une somme d'un terme d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres. L'opérateur hamiltonien d'ordre zéro considéré est la somme des opérateurs monoélectroniques de Fock, soit :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N F_i \quad (1.31)$$

Avec F_i sont les opérateurs de Fock. H étant l'hamiltonien du système à N électrons, l'opérateur de perturbation H' s'écrit :

$$H' = H - H^0 \quad (1.32)$$

H' peut alors être utilisé afin de corriger les états propres de H_0 .

A l'ordre 0, l'énergie sera donc égale à :

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle = \sum_i \epsilon_i \quad (1.33)$$

La solution MP d'ordre 0 est la somme des énergies orbitales.

L'énergie au 1^{er} ordre sera donc égale à :

$$E_1 = \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle = - \sum_i \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.34)$$

Ce qui nous donne :

$$E_0 + E_1 = E_{HF} \quad (1.35)$$

La somme des corrections d'ordre 0 et d'ordre 1 donne l'énergie Hartree-Fock. Il faut donc commencer les calculs à partir de l'ordre 2 pour avoir une correction par rapport à la méthode Hartree - Fock. Pour cette correction, et d'après le théorème de Brillouin, les seuls déterminants pouvant agir sur la fonction d'onde Hartree - Fock sont les di-excitations. L'énergie d'ordre 2 sera calculée par :

$$E_2 = \sum_a^{\text{virt}} \sum_b^{\text{occ}} \sum_{b>a} \sum_{j>i} \frac{\langle \Phi_0 | H' | \Phi_{ab}^{ij} \rangle - \langle \Phi_{ab}^{ij} | H' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ab}^{ij}} \quad (1.36)$$

avec i et j des spin-orbitales occupées, a et b des spin-orbitales virtuelles. Les éléments de matrice entre le déterminant Hartree-Fock et un déterminant doublement excité sont des intégrales à deux électrons.

La différence d'énergie entre deux déterminants de Slater étant la différence d'énergie orbitalaire, la formule explicite de l'énergie MP2 sera :

$$E_2 = \sum_a^{\text{virt}} \sum_b^{\text{occ}} \sum_{b>a} \sum_{j>i} \frac{[\langle \Phi_i \Phi_j | g | \Phi_a \Phi_b \rangle - \langle \Phi_{ab}^{ij} | H' | \Phi_0 \rangle]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (1.37)$$

Avec g un opérateur bi-électronique. E_2 est donc l'énergie de corrélation à l'ordre 2.

L'énergie totale donnée sera donc la somme de l'énergie Hartree - Fock et de l'énergie E_2 :

$$E_{\text{MP2}} = E_2 + E_{\text{HF}} \quad (1.38)$$

Cette énergie de corrélation reste une énergie approchée. Cette méthode perturbative étant relativement peu coûteuse en temps de calcul, elle est souvent utilisée en complément d'un calcul Hartree-Fock. Cette méthode n'est pas limitée à l'ordre 2, mais les calculs d'ordre plus élevé (MP3, MP4...) sont rarement utilisés en raison de leurs coûts computationnels.

IV.2. Méthode des clusters couplés

La méthode des Clusters Couplés [22] est une méthode variationnelle monoconfigurationnelle qui tient compte de la corrélation électronique par une correction perturbative d'ordre infini par rapport au calcul Hartree-Fock. Elle consiste à écrire la fonction d'onde exacte à l'aide d'un opérateur exponentiel appliqué à la fonction d'onde HF. La fonction d'onde correspondante est exprimée comme suit :

$$\Psi_{\text{cc}}^e = e^T \Psi^{\text{HF}} \quad (1.39)$$

- Ψ^{HF} est la fonction de référence issue d'un calcul Hartree-Fock.
- e^T est défini par son développement de Taylor :

$$e^T = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{T^k}{k!} \quad (1.40)$$

avec T est un opérateur cluster (ou d'excitation) qui peut s'écrire :

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_N = \sum_{i=1}^N T_i \quad (1.41)$$

N étant le nombre d'électrons excités par l'opérateur T. L'opérateur T_i agit sur la fonction d'onde de référence Ψ^{HF} et génère tous les déterminants de Slater excités i fois. L'action des opérateurs d'excitation simple et double sur la fonction d'onde HF est donnée par :

$$T_1 \Psi^{HF} = \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} t_i^a \Psi_i^a \quad (1.42)$$

$$T_2 \Psi^{HF} = \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} \sum_{b>a}^{\text{vir}} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (1.43)$$

T_1 et T_2 donnent respectivement les excitations simples et doubles. t_i^a et t_{ij}^{ab} sont les coefficients des développements associés respectivement aux déterminants de Slater Ψ_i^a et Ψ_{ij}^{ab} . E_{ai} est l'opérateur d'excitation d'un électron d'une spin-orbitale i occupée vers une spin-orbitale a virtuelle.

En remplaçant l'opérateur des clusters dans l'opérateur e^T de l'équation (1.40), on obtient :

$$e^T = 1 + T_2 + \left(\frac{T_1^2}{2} + 2\right) + \left(\frac{T_1^3}{6} + T_1 T_2\right) + \dots \quad (1.44)$$

En faisant agir cet opérateur sur la fonction d'onde de référence Ψ^{HF} , on obtient la fonction d'onde "clusters couplés" Ψ^{CC} donnée par :

$$\Psi_{cc}^e = \Psi^{HF} + \sum_a^{\text{occ}} \sum_i^{\text{vir}} t_i^a \Psi_i^a + \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} \sum_{b>a}^{\text{vir}} (t_{ij}^{ab} t_i^a t_j^b) \Psi_i^a \Psi_j^b + \left[\sum_i^{\text{occ}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} \sum_{k>j>i}^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} \sum_b^{\text{vir}} \sum_{c>b>a}^{\text{vir}} \left(\frac{t_i^a t_j^b t_k^c}{6} \right) + \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} \sum_{k>j>i}^{\text{occ}} t_i^a t_j^b t_k^c \right] \Psi_i^a \Psi_j^b \Psi_k^c \quad (1.45)$$

$t_i^a \Psi^{HF}$, $t_i^a t_{ij}^{ab} \Psi^{HF}$ et $t_i^a t_{ij}^{ab} t_{ijk}^{abc} \Psi^{HF}$, etc., sont les déterminants de Slater obtenus à partir de la fonction de référence respectivement par simple, double, triple, etc., excitations. L'équation de Schrödinger relative à la fonction d'onde "clusters couplés" est donnée par :

$$H_e e^T \Psi^{HF} = E_{CC} \Psi^{HF} \quad (1.46)$$

En projetant l'équation de Schrödinger sur les fonctions $|\Psi^{HF}\rangle$, on obtient :

$$\langle \Psi^{HF} | H_e e^T | \Psi^{HF} \rangle = E_{CC} \langle \Psi^{HF} | e^T | \Psi^{HF} \rangle = E_{CC} \quad (1.47)$$

avec :

$$E_{CC} = \frac{\langle \Psi^{HF} | H_e e^T | \Psi^{HF} \rangle}{\langle \Psi^{HF} | e^T | \Psi^{HF} \rangle} = \frac{\langle \Psi^{HF} | H_e e^T | \Psi^{HF} \rangle}{\langle \Psi^{HF} | T_1 + T_2 + T_3 + \dots T_N | \Psi^{HF} \rangle} \quad (1.48)$$

Si nous tenons compte que des opérateurs à un et deux électrons, l'énergie E_{CC} s'écrit

$$\begin{aligned} E_{CC} &= \langle \Psi^{HF} | H_e (1 + T_1 + \frac{T_1^2}{2} + T_2) | \Psi^{HF} \rangle \\ &= E_0 + \sum_i \sum_a t_i^a \langle \Psi^{HF} | H_e | \Psi_i^a \rangle + \sum_{j>i} \sum_{b>a} (t_i^a t_j^b + t_{ij}^{ab} - t_i^b t_j^a) \langle \Psi^{HF} | H_e | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \end{aligned} \quad (1.49)$$

Les amplitudes $t_i^a t_j^b$ correspondent aux termes non liés relatifs à la corrélation entre deux électrons distincts, alors que les amplitudes t_{ij}^{ab} correspondent aux termes liés relatifs à la corrélation simultanée de deux électrons.

D'après le théorème de Brillouin, les éléments de matrice de H_e correspondants aux mono-excitations sont nuls, l'expression de l'énergie "clusters couplés" E_{CC} devient :

$$E_{CC} = E^{HF} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a}^{occ} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) = \langle \Psi^{HF} | H_e | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \quad (1.50)$$

Les équations des Clusters Couplés sont résolues de façon itérative en utilisant $E_{CC} = E_0$ comme point de départ. Si tous les opérateurs T_i sont introduits dans l'équation de cluster T , tous les déterminants possibles seront générés et la fonction d'onde Ψ_{cc} est équivalente à une fonction d'interaction de configuration complète. Pour limiter le développement (1.41), on utilise dans la méthode des Clusters Couplés, comme dans la méthode d'interaction de configuration (IC), une base des OM tronquée. Si l'on fait les restrictions $T = T_1$ et $T = T_1 + T_2$, on obtient respectivement

les méthodes CCS (Coupled Cluster Simple), CCSD (Coupled Cluster Simple et Double) et ainsi de suite. En ajoutant à la méthode CCSD une correction du troisième ordre T_3 traitée comme perturbation, on obtient la méthode CCSD(T).

La méthode des Clusters Couplés est cohérente en taille, elle tient compte de la quasi totalité de la corrélation électronique ce qui permet de donner des résultats très précis. Elles s'appliquent seulement aux systèmes monoconfigurationnels. Elles sont couramment utilisées pour l'étude des systèmes de van der Waals (vdW).

IV. 3. La méthode des « clusters couplés » explicitement corrélés

La nécessité d'utiliser une base atomique de très grande taille constitue le problème majeur de toutes les méthodes de corrélation dynamique. En fait, la fonction d'onde exacte est linéaire en r_{12} si la distance entre deux électrons r_{12} tend vers zéro :

$$\Psi \cong \left(1 + \frac{1}{2}r_{12}\right)\Psi(r_{12}=0) + \dots \quad (1.51)$$

Avec $\Psi(r_{12}=0)$ est la valeur de la fonction d'onde à distance nulle.

La fonction d'onde exacte s'écrit sous forme de déterminants de Slater construits avec des orbitales développées sur des fonctions de base atomique ne dépendant que de la distance électron-noyau. Alors pour faire tendre la dépendance linéaire en r_{12} vers zéro, on est amené à utiliser des fonctions de base très oscillantes. Pour éviter ce problème, on introduit explicitement la dépendance en r_{12} dans l'expression de la fonction d'onde. C'est le principe sur lequel sont basées les méthodes explicitement corrélées telles que «la méthode des Clusters Couplés explicitement corrélés» [23-29]. Dans la méthode CCSD explicitement corrélée, les doubles excitations dans les produits d'orbitales virtuelles T_2 définis dans l'équation (2.43) sont augmentées par des excitations doubles dans les fonctions explicitement corrélées.

Alors, l'opérateur Cluster s'écrit :

$$T = T_1 + T_2 + T_2' \quad (1.52)$$

Avec

$$T_2' = \sum_{\alpha} \sum_i \sum_{\beta > \alpha} \sum_{j > i} \chi_{\alpha\beta}^{ij} E_{\alpha i} E_{\beta j} \quad (1.53)$$

$$\chi_{\alpha\beta}^{ij} = t_{mn}^{ij} \xi_{\alpha\beta}^{mn} \quad (1.54)$$

$$\xi_{\alpha\beta}^{mn} = \langle \Psi_m \Psi_n | F_{12} Q_{12} | \Psi_{\alpha} \Psi_{\beta} \rangle \quad (1.55)$$

F_{12} ou $F_{12}(r_{12})$ est un facteur correspondant à la corrélation de courte distance donné par :

$$F(r_{12}) = \sum_{i=1}^k c_i e^{(-\alpha_i r_{12}^2)} \quad (1.56)$$

Q_{12} est l'opérateur de projection qui assure l'orthogonalité avec les fonctions d'onde Hartree-Fock.

La méthode CCSD(T)-F12 est basée sur les travaux de Kutzelnigg et Klopper [30] et implémentée dans le code de calcul MOLPRO [31]. Elle est largement utilisée vu qu'elle n'est pas coûteuse en temps de calcul et qu'elle est très performante. Un calcul CCSD(T)-F12 avec une petite base (triple zêta) est comparable à un calcul CCSD(T) avec une base de taille plus grande (quintuple zêta).

V. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Toutes les méthodes à fonction d'onde explicite, vues plus haut, ne sont applicables qu'aux petits systèmes avec une dizaine d'atomes, et sont très coûteuses. Pour contourner cette difficulté et étudier des systèmes de plus grande taille, on peut faire appel aux méthodes de la fonctionnelle de la densité DFT, qui introduisent la corrélation par l'intermédiaire d'une fonctionnelle de la densité électronique. La démarche de la DFT semble particulièrement avantageuse car la densité électronique $\rho(x, y, z)$ ne dépend que de 3 variables (4, avec spin) et peut être considérée comme une observable. Par contre, le nombre de variables d'espace entrant dans la fonction d'onde, qui n'est pas une observable, est de $3N$ (N étant le nombre d'électrons du système). De plus, la précision des résultats obtenus ainsi que les performances des calculs de toutes les méthodes DFT permettent d'avoir un outil très efficace pour le calcul des propriétés moléculaires.

L'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système multi-électronique par une fonctionnelle de la densité électronique totale a été introduite par Thomas et Fermi. Mais, ce n'est qu'en 1964 que Hohenberg et Kohn [32] proposèrent la formulation exacte de ce modèle, appelé théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle est fondée sur deux théorèmes.

Le but de ces méthodes est de produire des fonctionnelles mettant en relation la densité avec l'énergie de l'état électronique fondamental.

V.1. Quelques définitions essentielles

a. La densité électronique

Pour un système à N électrons se trouvant dans un état représenté par la fonction d'onde Ψ , la probabilité de trouver n'importe lequel de ces N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}_1$ quelque soit son spin et quelques soient les positions et les spins des $N-1$ autres électrons est donné par :

$$\rho(\vec{r}) = N \dots \int |\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 \quad (1.57)$$

où $\rho(\vec{r})$ est la densité de probabilité ou en terme plus courant la « densité électronique ». Dans cette équation, l'intégrale multiple représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans $d\vec{r}_1$. Mais comme les électrons sont indiscernables, la probabilité de trouver n'importe lequel des électrons à cette position est tout simplement N fois la probabilité d'un seul électron.

La densité électronique possède deux propriétés fondamentales : elle s'annule à l'infini et son intégral donne le nombre total des électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (1.58)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N \quad (1.59)$$

Reste à mentionner que contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une grandeur observable et peut être mesurée expérimentalement par diffraction de rayon X.

b. La fonctionnelle

Le concept mathématique principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est, comme le nom l'indique bien, la notion de la fonctionnelle. Ainsi contrairement au concept familier de

fonction qui associe un nombre à un autre nombre, la fonctionnelle associe une fonction à un nombre. En d'autre terme, on peut dire qu'une fonctionnelle est une fonction dont l'argument est lui-même une fonction. Par convention on note entre crochets l'argument de la fonctionnelle. Le schéma suivant illustre plus clairement ce que l'on vient de dire :

$$\begin{array}{ccc} & f(x) & \\ \mathbf{x} & \xrightarrow{\quad} & \mathbf{y} \\ & F[f(x)] & \\ \mathbf{x} & \xrightarrow{\quad} & \mathbf{y} \end{array}$$

où $f(x)$ est la fonction qui associe x à y et $F[f(x)]$ est la fonctionnelle qui associe la fonction $f(x)$ au scalaire y .

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, la fonction principale est la densité électronique. L'idée principale étant d'exprimer l'énergie du système en fonction de la seule densité électronique rendant de cette façon l'énergie une fonctionnelle de la densité électronique : $E[\rho(\vec{r})]$

V.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Une fois les différentes quantités définies, il est maintenant nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois en 1964 par Hohenberg et Kohn [32] et se déclinent en deux théorèmes.

a. Premier théorème

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [32] montre très simplement que la densité $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système dans son état fondamental. La densité électronique fixe également le nombre d'électrons n du système via la condition :

$$n = \int \rho(r) dr \quad (1.60)$$

où $\rho(r)$ est la densité électronique et $\mathbf{r}$ les coordonnées des électrons. Elle est définie par :

$$\rho(r) = \int |\Psi(r)|^2 \quad (1.61)$$

avec Ψ la fonction d'onde électronique solution de l'équation de Schrödinger électronique (en s'affranchissant du terme de répulsion entre les noyaux V_{NN}) :

$$H\Psi = [T + V_{Ne} + V_{ee}]\Psi = E\Psi \quad (1.62)$$

Dans la pratique, le terme d'attraction électron-noyau V_{Ne} est souvent remplacé par un potentiel extérieur V_{ext} regroupant, en plus de V_{Ne} , les différentes perturbations externes (champs électriques, etc...).

La densité électronique totale peut être donnée en fonction des densités de spin ρ_α et ρ_β :

$$\rho(r) = \rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r) \quad (1.63)$$

L'énergie électronique est donc une fonctionnelle de la densité et sera notée $E[\rho]$ où $\rho = (\rho_\alpha, \rho_\beta)$.

Les calculs effectués seront donc similaires pour les systèmes à couches ouvertes et les systèmes à couches fermées.

Cette énergie, exprimée en terme de fonctionnelle de la densité, se décompose en trois parties :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (1.64)$$

où

- $T[\rho]$ est l'énergie cinétique.
- $E_{Ne}[\rho]$ est l'énergie provenant de l'interaction électron-noyau.
- $E_{ee}[\rho]$ est celle provenant de l'interaction électron-électron.

b. Second théorème

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [32] démontre que seule la densité électronique vraie permet de calculer l'énergie exacte. N'importe quelle autre densité différente de la densité exacte conduit à une énergie plus grande. L'énergie d'interaction électron-électron s'écrit comme la somme d'un terme coulombien J et d'un terme d'échange K . L'expression de l'énergie devient :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] \quad (1.65)$$

Les expressions analytiques de E_{Ne} et J sont connues, en revanche les termes cinétique T et d'échange K ne peuvent être exprimés analytiquement.

V.3. Théorème de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [33] ont développé un formalisme fondamental pour l'application actuelle de la DFT dans le domaine de la chimie. Ce formalisme constitue un moyen pratique pour appliquer le théorème de Hohenberg-Kohn pour un ensemble d'électrons en interaction, à partir d'un système virtuel d'électrons non interagissant ayant une densité à l'état fondamental identique à la densité véritable du système chimique réel. L'idée fondamentale consiste à décrire l'énergie cinétique T en deux termes. Le premier est exactement calculable pour le système fictif de n électrons indépendants (résolution de l'équation de Schrödinger sur la base d'un déterminant de Slater). Le deuxième terme est un terme correctif traduisant l'interaction électron-électron. Avec l'approche de Kohn-Sham, l'énergie électronique de l'état fondamental d'un système comprenant n électrons et N noyaux s'écrit :

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i(r_1) \nabla_i^2 \psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{A=1}^N \int \frac{Z_A}{r_{Ai}} \rho(r_1) dr_1 - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E^{xc}[\rho] \quad (1.66)$$

Dans cette équation ψ_i sont les orbitales de Kohn-Sham, le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons non interagissant, le deuxième terme correspond aux interactions noyau-électrons et le troisième terme correspond à la répulsion coulombienne entre les distributions de charge totale en r_1 et r_2 . Enfin, le quatrième terme est appelé terme d'échange-corrélation. Il représente la correction à l'énergie cinétique de l'interaction électrostatique classique des électrons et toutes les corrections non-classiques de l'énergie de répulsion électron-électron. La formulation de ce terme constitue le défi capital de la DFT.

La densité électronique à la position r de l'espace est déterminée à partir des orbitales Kohn-Sham :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (1.67)$$

Les orbitales sont issues de la résolution des équations Kohn-Sham (application du principe variationnel à l'énergie électronique) :

$$\hat{h}_i \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \quad (1.68)$$

Dans cette équation $\hat{h}_i$, représente l'opérateur Kohn-Sham et ϵ_i sa valeur propre (énergie associée à ψ_i). L'opérateur Kohn-Sham est défini par :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{X=1}^M \int \frac{Z_{Xi}}{r_{Xi}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) \quad (1.69)$$

V_{xc} est un potentiel dérivé de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\partial V_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (1.70)$$

Un traitement itératif auto-cohérent (SCF) des équations Kohn-Sham permet de déterminer l'énergie du système. A chaque itération, les orbitales Kohn-Sham sont utilisées pour construire la densité électronique et par suite l'expression de l'opérateur Kohn-Sham. Ce processus se répète jusqu'à convergence de la densité électronique et de l'énergie du système.

Dans tout le processus, une forme approximative de la fonctionnelle décrivant la dépendance de $E_{xc}[\rho]$ à la densité des électrons est alors utilisée pour calculer V_{xc} . L'énergie d'échange-corrélation est généralement divisée en deux termes distincts, un terme d'échange $E_x[\rho]$ et un autre de corrélation $E_c[\rho]$. Le terme d'échange est normalement associé aux interactions entre les électrons de même spin, tandis que le terme de corrélation est lié essentiellement à celles entre électrons de spins opposés. Les performances des différentes méthodes DFT résident dans les différentes formulations utilisées pour ces termes.

V.4. Différents types de fonctionnelles

V.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Les premières mises en œuvre de la méthode Kohn-Sham utilisaient des approximations locales de l'énergie d'échange-corrélation. Ces fonctionnelles sont issues de l'analyse du gaz homogène d'électrons :

$$E_{xc} = \int \rho(r) V_{xc}[\rho(r)] dr \quad (1.71)$$

Il existe deux approches de cette méthode: la version Local Density Approximation (LDA) et la version polarisée de spin Local Spin Density Approximation (LSDA) où les densités

électroniques $\rho_\alpha(r)$ et $\rho_\beta(r)$ remplacent la densité totale. Les fonctionnelles locales dérivées du gaz d'électrons donnent des résultats corrects car elles sous-estiment l'énergie d'échange et surestiment l'énergie de corrélation. Les fonctionnelles LDA et LSDA sont connues de calculer des longueurs de liaison trop courtes, de surestimer les énergies de liaison et de produire des liaisons hydrogène trop faibles. Cependant, si l'hypothèse du gaz homogène d'électrons peut se justifier dans certains cas, ce n'est pas la méthode de choix pour traiter les systèmes moléculaires.

V.4.2. Approximation du gradient généralisée (GGA)

Les fonctionnelles de ce type sont conseillées pour l'étude des systèmes moléculaires généralement caractérisés par une densité électronique fortement inhomogène selon les 3 dimensions de l'espace. Dans ce cas, les énergies d'échange et de corrélation apparaissent comme des fonctionnelles de la densité $\rho(r)$ mais aussi du gradient de la densité $\nabla\rho(r)$ (équation (1.72)).

$$E_{XC}^{GGA} = \int \epsilon_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr \quad (1.72)$$

où ϵ_{XC}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Le développement des fonctionnelles GGA s'est organisé autour de deux idées motrices :

- la première due à Becke [34-35] repose sur l'introduction de formalismes empiriques dans lesquels certains paramètres sont ajustés sur la base d'un ensemble de valeurs expérimentales déterminées pour des molécules modèles
- la seconde défendue par Perdew [36-37] est de s'assurer du respect de principes et résultats fondamentaux issus de la mécanique quantique (limites correctes pour les densités élevées ou faibles, recouvrir le comportement LSDA quand la densité varie lentement...).

En général, les méthodes GGA [38] représentent une amélioration significative par rapport aux méthodes LSDA: elles ont tendance à mieux décrire les énergies totales, les énergies d'atomisation et les barrières énergétiques de réaction. Toutefois, la précision des méthodes GGA n'est pas toujours suffisante pour obtenir une description correcte de nombreuses propriétés des molécules. Par exemple, bien que donnant usuellement des résultats fiables pour la

description des liaisons hydrogène, covalentes, ioniques, métalliques, elles échouent généralement lors de la description des interactions de van der Waals [39-40]. En outre, les différences observées lors de l'utilisation de différentes fonctionnelles GGA sont souvent aussi grandes que celles observées entre une fonctionnelle GGA et une fonctionnelle LSDA. Pour nos études, nous avons notamment retenu la fonctionnelle PBE.

V.4. 2.1. La fonctionnelle PBE

La fonctionnelle PBE a été développée par Perdew, Burke et Ernzerhof [41]. Elle appartient à la famille des fonctionnelles GGA. Elle a été construite pour satisfaire à des contraintes physiques, à la fois pour la partie échange et pour la partie corrélation afin de limiter le caractère empirique qu'ont certaines fonctionnelles. La partie corrélation est obtenue à partir d'une version simplifiée de la fonctionnelle de corrélation PW91. La fonctionnelle d'échange est :

$$F_X^{\text{PBE}} = \frac{bx_\sigma^2}{1+ax_\sigma^2} \quad \text{Avec } b = 0,00336, a = 0,00449 \quad \text{et} \quad x_\sigma^2 = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma}$$

Cette fonctionnelle fournit, pour un grand nombre de systèmes chimiques et pour une large gamme de propriétés, des résultats en moyenne meilleurs que ceux obtenus par des fonctionnelles plus empiriques.

V.4. 3. Fonctionnelles hybrides (H-GGA)

Les fonctionnelles hybrides sont des méthodes qui combinent, à l'énergie d'échange corrélation issue d'une méthode GGA conventionnelle, un certain pourcentage d'échange (parfois appelé exact) de Hartree-Fock. Un certain degré d'empirisme est utilisé pour optimiser le facteur de pondération pour chacune des composantes et dans ce cas les fonctionnelles sont mixtes. Une façon de procéder est d'ajuster ces coefficients à partir de valeurs d'énergies d'atomisation, de potentiels d'ionisation, d'affinités protoniques, et d'autres paramètres expérimentaux d'un ensemble représentatif de molécules [42]. En général les méthodes hybrides représentent une amélioration significative par rapport aux méthodes antérieures pour l'étude de nombreuses propriétés moléculaires. On peut citer comme exemple de fonctionnelle H-GGA (hybrid-GGA functional), La fonctionnelle d'échange corrélation hybride B3LYP .

V.4. 3.1. La fonctionnelle B3LYP

La fonctionnelle B3LYP signifie Becke- 3 paramètres – Lee Yang Parr. Elle a été introduite par l'équipe de Becke en 1993 [43-44]. Elle appartient à la famille des fonctionnelles GGA hybrides

(H-GGA). La particularité de cette fonctionnelle est de présenter une combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange-corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. Cette fonctionnelle utilise 20 % d'échange Hartree-Fock et 80% de corrélation. L'énergie d'échange-corrélation de la fonctionnelle B3LYP s'écrit donc sous la forme :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (1.73)$$

- Les indices X et C désignent l'énergie d'échange et de corrélation respectivement.
- LDA et GGA désignent les termes énergétiques calculées par la DFT.
- HF désigne la contribution calculée par la théorie HF.

avec les valeurs optimisées suivantes pour les coefficients : $a_0 = 0,2$; $a_X = 0,72$ et $a_C = 0,81$ [45] [46].

Cette fonctionnelle s'est révélée jusqu'à présent relativement efficace pour traiter la « plupart » des systèmes moléculaires, cette robustesse expliquant la très grande popularité de la méthode (plus de 80 % des calculs de DFT de par le monde utilisent B3LYP).

Néanmoins, cette méthode présente quelques limitations telle que :

- la sous-estimation des hauteurs de barrières énergétiques [47].
- L'absence de prise en compte des interactions non-covalentes : la fonctionnelle B3LYP est incapable de décrire des liaisons de van der Waals pour des composés liés par des interactions de portée moyenne.

Malgré ces problèmes, cette fonctionnelle reste la base de calculs pour la plupart des composés chimiques et l'outil le plus utilisé en modélisation moléculaire.

V.4. 3.2. La fonctionnelle PBE0

La fonctionnelle PBE0 [48] a été proposé par Adamo et Barone. Elle appartient à la famille des fonctionnelles dites GGA hybrides et construite à partir des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof [41] qui ne contient aucun paramètre ajustable et a été testée sur un jeu de molécules de référence ainsi que pour des molécules faisant intervenir des métaux. Elle respecte un grand nombre de contraintes physiques et fournit ainsi de bons résultats au niveau des structures moléculaires et au niveau des propriétés spectroscopiques. Dans la fonctionnelle PBE0, l'échange et la corrélation DFT sont traités avec les fonctionnelles

GGA PBE. La fonctionnelle PBE0 comprend 25% d'échange Hartree-Fock et 75% de corrélation. L'énergie d'échange-corrélation de la fonctionnelle PBE0 s'écrit donc sous la forme :

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X^{HF} + \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (1.74)$$

- E_X^{HF} est la partie échange Hartree-Fock.
- E_X^{PBE} est la partie échange de la fonctionnelle PBE développée par Perdrew, Burke et Ernzerhof.
- E_C^{PBE} est la partie corrélation de la fonctionnelle PBE développée par Perdrew, Burke et Ernzerhof.

$$E_X^{PBE} = \frac{bx^2}{1+ax^2} \quad (1.75)$$

avec $a=0,00449$ et $b=0,00336$

$$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (1.76)$$

V.4. 4. Fonctionnelles méta (M-GGA et HM-GGA)

Il existe encore différentes propriétés pour lesquelles les fonctionnelles DFT précédentes, même les plus sophistiquées, sont incapables de donner des résultats vraiment fiables. Ce sont notamment (i) les interactions gouvernées par les forces de dispersion (ii) les transferts de charge au sein des complexes (iii) les hauteurs de barrière d'énergie de réaction. Afin de corriger, en partie du moins, certaines déficiences, une quantité de fonctionnelles DFT basées sur l'approche GGA ont été développées en incluant des informations semi locales au-delà du gradient de premier ordre de la densité. Ces fonctionnelles, appelées méta- GGA (M-GGA), dépendent de manière explicite de gradients d'ordre élevé de la densité et/ou de la densité de l'énergie cinétique, ce qui implique la dérivation des orbitales Kohn-Sham occupées. Ce traitement mathématique entraîne en particulier différentes difficultés en termes de stabilité numérique. Sont également activement développées des fonctionnelles hybrides méta-GGA (HM-GGA) en se basant sur un concept similaire à celui des M-GGA. Ces nouvelles fonctionnelles constituent

une amélioration importante dans la détermination des énergies. En particulier, la fonctionnelle que nous avons également retenue pour nos études, M05-2X [49].

IV.4. 4.1. La fonctionnelle M05-2X

La fonctionnelle M05-2X a été récemment développée par Truhlar et ses collaborateurs [49]. Elle appartient à la famille des fonctionnelles meta-GGA hybrides. Elle contient 54% d'échange Hartree-Fock et 56% de corrélation. Cette fonctionnelle est bien adaptée pour la description des interactions non-covalentes (en particulier les interactions faibles et liaisons hydrogènes). Elle est également bien adaptée à l'étude de la cinétique et de la thermochimie des réactions. Toutefois, l'application de ce type de méthode paramétrée doit toujours être validée a posteriori.

V.5. Performances de la DFT

Théorie de la fonctionnelle de la densité ne permet pas d'étudier des états multiréférentiels. Cependant, elle peut être utilisée pour étudier la structure géométrique des systèmes qui sont généralement de grande taille et où le calcul ab initio est difficilement réalisable vu le nombre d'orbitales à prendre en compte.

V.6. Méthode DFT dépendante du temps (TD-DFT)

A l'origine, la DFT a été développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (TD-DFT pour time- Dependent Densité Fonctional Theory).

La TD-DFT [50-51] est une théorie de la mécanique quantique appliquée en physique et en chimie pour étudier les propriétés et la dynamique des systèmes à plusieurs corps dans la présence des potentiels dépendant du temps, tels que les champs électriques ou magnétiques. Les calculs basés sur la méthode TD-DFT permettent d'avoir accès aux spectres UV-Visible et à différents paramètres optiques (longueur d'onde maximale λ_{max} d'adsorption, valeur approximative du gap entre les orbitales HOMO et LUMO ($\Delta E_{\text{H-L}}$)).

V.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité-D3

L'idée qui consiste à traiter séparément les parties courte et longue portée de l'interaction électronique dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, par la variable densité d'une part, et par fonction d'onde d'autre part conduit naturellement à la construction d'une fonction hybride d'un nouveau type. Ce dernière est la combinaison d'une énergie d'échange de longue portée et d'une fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée appropriée. L'ajout, dans une approche perturbative, d'un terme tenant compte des corrélations dynamiques de longue portée, se présente comme une solution alternative au problème fondamental de l'incorporation des forces de dispersion dans la méthode de la fonctionnelle de la densité, DFT.

En raison de la contribution énergétique que représentent les forces de dispersion de London, des méthodes ont été développées récemment par Stefan Grimme et ses collaborateurs [52-54] pour incorporer les forces de dispersions dans la DFT classique : DFT-D, DFT-D2 et DFT-D3. Ces méthodes n'exploitent pas de nouvelles fonctionnelles mais elles constituent un mélange de fonctionnelles classiques et d'un terme d'énergie apportée par les forces de London. Par exemple les fonctionnelles M05-2X-D3 représente un calcul de la fonctionnelle habituelle M05-2X ajouté d'un terme de correction D3 d'énergie de dispersion. Le terme de correction d'énergie de dispersion (D3) est une fonction relativement simple de distances interatomiques. Ce terme contient des paramètres ajustables montés sur les énergies d'interaction et conformationnelles calculées en utilisant la méthode CCSD(T) [coupled cluster singles doubles with perturbative triples]. Le montage est fait pour une fonctionnelle donnée. Dans DFT-D et DFT-D2, les corrections énergétiques ne considèrent que des paires d'atomes et dans DFT-D3, elles considèrent les triplets d'atomes pour tenir compte des effets à trois corps.

Puisque la correction de dispersion est un terme additionnel, elle ne modifie pas directement la fonction d'onde ou toute propriété moléculaire. Toutefois, les optimisations de géométrie avec correction de dispersion mèneront à une géométrie différente de celle optimisée sans correction.

Les corrections de dispersion peuvent ainsi conduire à des améliorations significatives dans la précision et le coût de calcul associé à ces corrections est négligeable.

L'énergie ainsi calculée dans la DFT-D3 est donnée par :

$$E_{\text{DFT-D3}} = E_{\text{KS-DFT}} - E_{\text{disp}} \quad (1.77)$$

$E_{\text{KS-DFT}}$ est l'énergie Kohn-Sham usuelle obtenue par le calcul de la fonctionnelle et E_{disp} est la correction de la dispersion représentée par :

$$E_{\text{disp}} = -S_6 \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{at}}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(R_{ij}) \quad (1.78)$$

Avec N_{at} est le nombre d'atomes présents dans le système, C_6^{ij} est le coefficient de dispersion pour les paires d'atomes ij , S_6 est le facteur global qui ne dépend que de la fonctionnelle choisie et R_{ij} est la distance interatomique.

Afin d'approcher les singularités pour les petites valeurs de R , une fonction atténuée f_{dmp} doit être utilisée. Elle se décline sous la forme :

$$f_{\text{dmp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r-1)}} \quad (1.79)$$

Où R_r est la somme des rayons atomiques de Van der Waals. Les différentes tables ainsi que les coefficients optimisés pour plusieurs systèmes ont été publiés par Stefan Grimme [55].

Il existe d'autres fonctionnelles plus récentes telles que vdW-DF développée par Langreth et al. [56] ou VV10 décrite par Oleg Vydrov et Troy Van Voorhis [57]. Cette dernière équipe a effectué des tests comparatifs [58] de ces fonctionnelles afin de déterminer les plus adaptées aux différents systèmes incluant des liaisons de type Van der Waals.

En chimie organométallique, il a été montré que la prise en compte de la correction de dispersion de Grimme D3 pouvait être nécessaire afin d'estimer correctement les énergies d'association ou de dissociation de ligands sur un métal [59].

VI. Bases d'orbitales atomiques

Dans un système moléculaire, l'orbitale moléculaire (permettant de décrire un électron) est représentée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (approximation LCAO pour Linear Combination of Atomic Orbital) [60]. Le choix d'une base d'orbitales atomiques est très important pour les calculs électroniques.

Il doit prendre en compte à la fois la nature et l'étendue des fonctions analytiques utilisées pour représenter les orbitales atomiques. Il y a deux types de fonctions pour exprimer les orbitales

atomiques : les fonctions de base de type Salter (STO) (en anglais Slater Type Orbitals) [61] et les fonctions gaussiennes (GTO) (en anglais Gaussian Type Orbitals) [62].

Une fonction de Slater est représentée par l'expression générale suivante :

$$\chi_{n,l,m,\zeta}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (1.80)$$

avec n , l , m sont respectivement les nombres quantiques principal, orbitaire et magnétique, N est un facteur de normalisation, r est la distance de l'électron au noyau, $Y_{l,m}$ est une harmonique sphérique et ζ est l'exposant de la fonction Slater.

Les fonctions de Slater (STO) représentent bien la structure atomique, mais leur inconvénient est que le calcul des recouvrements (intégrales à deux centres) et des intégrales d'interaction électronique (intégrales à plusieurs centres) entre ces fonctions est très complexe. D'où on introduit les fonctions Gaussiennes (GTO) qui sont plus simples à utiliser pour le calcul électronique. La forme générale de ce type de fonction est :

$$g_{n,l,m,\alpha}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\alpha r^2} \quad (1.81)$$

où N est un facteur de normalisation, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ une harmonique sphérique et α est l'exposant de GTO.

Quant aux fonctions GTO, elles ont l'avantage de rendre les intégrales biélectroniques plus simples à calculer analytiquement grâce à la dépendance de leur exponentiel en r^2 . Elles ont par contre le désavantage d'être moins bien adaptées à la description de la forme d'une orbitale atomique. Il faut donc plusieurs fonctions gaussiennes pour obtenir la même précision qu'avec une seule fonction de Slater, on construit alors des combinaisons linéaires ou contractions de plusieurs fonctions gaussiennes (appelées également primitives):

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j \quad (1.82)$$

Avec φ_i fonction contractée, C_{ij} sont les coefficients de contraction, χ_j représentent les fonctions gaussiennes de base et m le nombre de gaussiennes primitives utilisées. Le choix le plus simple consiste à prendre une contraction pour décrire chaque orbitale atomique, on construit alors des «bases minimales» ou «simple zêta». Cependant, ces bases ont beaucoup de

défauts comme leur incapacité à décrire convenablement l'anisotropie des distributions de charges. On leur préférera les bases dites double ou triple zêta : on utilise respectivement deux ou trois contractions pour chaque orbitale atomique. Cela permet à la fonction ϕ_i de s'adapter au mieux en se contractant ou en se gonflant du fait de la meilleure flexibilité de la partie radiale de la base. Le groupe de Pople [63] a développé à partir de 1980 une série de bases dite « split valence » notée symboliquement n-ijG (ou n-ijkG). Ces bases donnent naturellement plus de poids aux orbitales de valence qu'aux orbitales de coeur dans les calculs des propriétés électroniques. Selon la notation n-ijG (ou n-ijkG), chaque orbitale de coeur est représentée par une contraction de n primitives et chaque orbitale de valence par deux (ou trois) contractions de i et j (et k) primitives.

Pour une plus grande flexibilité, ces bases peuvent être complétées avec des fonctions de polarisation (grandes valeurs de l) ou des fonctions diffuses (exposant α particulièrement petit). Les fonctions de polarisation conduisent à une meilleure répartition des charges et sont en particulier nécessaires pour le traitement de la corrélation. Quant aux fonctions diffuses, elles permettent de mieux décrire les parties d'espaces des orbitales éloignées des noyaux sont nécessaires pour l'étude des liaisons faibles, liaison hydrogène, liaison Van der Waals (interactions à longue portée), des espèces anioniques, des états excités (densité charge étendue) et des propriétés liées aux charges comme le moment dipolaire et la polarisabilité (densité charge étendue). L'ajout de fonctions de polarisation peut se faire uniquement sur les atomes lourds (notation n-ijG* ou nijkG*), ou sur tous les atomes (n-ijG** ou n-ijkG**). Des fonctions diffuses peuvent être également ajoutées uniquement sur les atomes lourds, la base est notée n-ij+G (ou n-ijk+G), ou sur tous les atomes, la base s'écrit alors n-ij++G (ou n-ijk++G).

Les bases « correlation consistent » introduites par Dunning [64] sont également des bases « split valence » qui ont pour atout d'avoir été optimisées par des calculs faisant intervenir la corrélation électronique. Ces bases sont notées cc-pVXZ où le X indique si la base est de valence double (D), triple (T), quadruple (Q) zêta Le caractère p indique que ces bases de fonctions sont par nature polarisées. Ainsi, à la base considérée, nous rajoutons le préfixe "aug" pour indiquer l'ajout de ces orbitales diffuses.

VI.1. Bases explicitement corrélées

Des progrès significatifs ont été réalisés au cours des dernières années annonçant le développement de nouveaux ensembles de bases allant du double au quadruple zêta pour

utilisation avec les méthodes explicitement corrélées (voir ci-après). Ces bases sont notées cc-pVXZ-F12 (X=D, T, Q) [65]. Elles ont été élaborées en utilisant une méthodologie de corrélation consistante qui présente une convergence régulière vers la limite CBS dans les calculs MP2-F12 pour plusieurs petites molécules contenant des éléments de la première et la deuxième colonne du tableau périodique. Par rapport aux bases standard aug-cc-pVXZ et aug-cc-pV(X+d)Z, qui sont de mêmes taille et composition, les nouveaux ensembles de bases F12 permettent d'améliorer considérablement l'énergie de corrélation (voir figure 1.2). Ces ensembles de bases de corrélation ont été optimisés pour décrire avec précision les effets de corrélation des orbitales "coeur-valence" en se basant sur les méthodes explicitement corrélées F12.

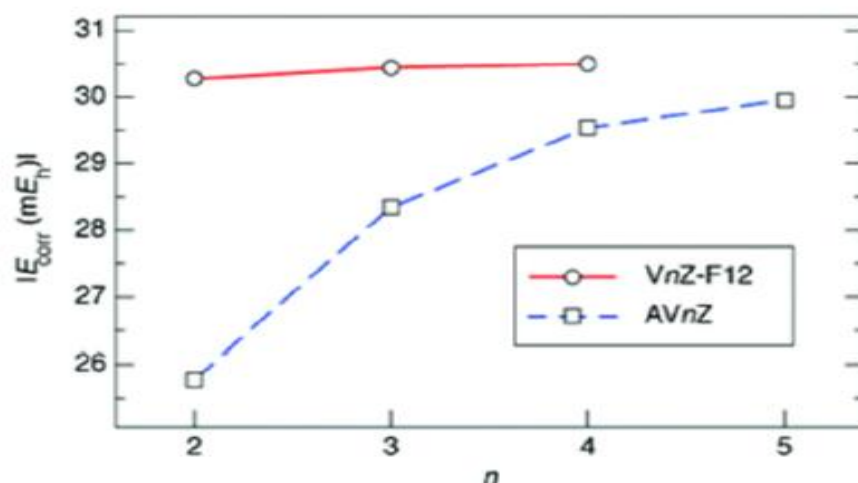


Figure 1.2 : Illustration de l'amélioration de l'énergie de corrélation de l'atome Be par l'utilisation des bases explicitement corrélées [66].

Il existe bien entendu dans cette catégorie des bases de fonctions prévues pour être utilisées conjointement avec des ECP (Effective core potential or Pseudo-potential). Pour le zinc, nous avons notamment sélectionné les bases aug-cc-pVTZ-PP [67], générées avec le pseudo-potential ECP10, et qui permettent de décrire les 20 électrons externes traités explicitement dans le calcul quantique.

VI.3. Pseudo-potentiels atomiques

Les électrons de valence déterminent la plupart des propriétés chimiques des systèmes moléculaires. En effet, les électrons du coeur ne participent ni à la formation de la liaison

moléculaire, ni aux processus d'interactions à basse énergie, ils constituent un « coeur gelé » [68]. Donc pour réduire le nombre d'intégrales à calculer, il est possible de réaliser une « séparation » des électrons de valence (actifs) des électrons de coeur (spectateurs) : ces derniers sont remplacés par un opérateur « pseudo- potentiel » (Effective core potential or Pseudo-potential) ajouté à l'hamiltonien. Il est généralement optimisé pour reproduire au mieux un calcul « tous électrons » et permet également de prendre en compte certains effets, relativistes ou d'environnement.

L'idée essentielle du pseudo-potentiel est de remplacer le vrai potentiel électrostatique du noyau qui est écranté par les électrons situés au voisinage des noyaux par un potentiel effectif appelé pseudo-potentiel.

Les électrons du cœur et les électrons de valence ne sont pas traités de la même façon dans cette théorie. Les orbitales de cœur ne participent pas à la formation de liaisons chimiques et à cause de leurs fortes oscillations à proximité de noyaux, elles sont difficiles à représenter avec une base d'onde plane. Par contre, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyaux, elles déterminent les propriétés physico-chimiques du système.

Dans la méthode des pseudo-potentiels, l'interaction électrons de valence-coeur est représentée par un potentiel effectif $V_{pp}(i)$. L'hamiltonien des électrons de valence est donné par :

$$H_{val} = -\sum_i \frac{\Delta_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i V_{pp}(i) \quad (1.83)$$

avec i et j représentent les électrons de valence.

L'un des avantages indéniables des pseudo-potentiel est la réduction du nombre de fonctions de base ou, à nombre de fonctions fixé, la possibilité d'étendre les bases de valence. En plus, le nombre d'intégrales biélectroniques est considérablement réduit par la diminution du nombre de fonctions de base. Ainsi, le nombre d'électrons à traiter explicitement est plus faible que le nombre réel d'électrons et le traitement des gros systèmes coûteux en temps de calcul devient accessible.

VII. Etude théorique de l'interaction d'un complexe moléculaire

VII.1. Energie d'interaction

L'énergie d'interaction entre deux fragments A et B peut être calculée en se basant sur l'approche supermoléculaire. Elle est exprimée par la différence entre l'énergie de la supermolécule correspondant au complexe formé par l'assemblage des deux fragments du système A-B et de celle des fragments A et B pris séparément et isolés.

$$E = E_{A-B} - E_A - E_B \quad (1.84)$$

avec E_{A-B} est l'énergie totale du système AB, E_A est l'énergie du fragment A et E_B est l'énergie du fragment B.

VII.2. Erreur de Superposition de Base (BSSE)

Dans les calculs de structure électronique moléculaire, dans lesquels une base de taille finie est utilisée, on rencontre souvent un problème provoquant un raccourcissement artificiel des distances intermoléculaires et un abaissement artificiel de l'interaction moléculaire. De tels problèmes sont attribués à l'erreur de superposition de base (BSSE) [69-71]. Cette erreur surgit quand deux fragments chimiques A et B (qui peuvent être des atomes ou des molécules polyatomiques) se rapprochent pour former la molécule AB. Le cortège électronique du fragment A présent dans le système AB va donc être décrit non seulement par les fonctions de base de A mais aussi par les fonctions de base de B. Les systèmes isolés seront quant à eux uniquement tributaires de leurs propres bases.

Par conséquent, l'énergie de formation de la molécule AB à partir des fragments A et B diminue pour deux raisons : la stabilisation du système due à l'interaction des deux fragments et l'amélioration de la description atomique individuelle. Ce qui provoque une surestimation de l'énergie d'interaction. L'effet peut être significatif dans des systèmes où l'énergie d'interaction est faible, telles que les interactions de Van der Waals. Cette erreur a été plus récemment discutée dans les études des interactions intramoléculaires [72-73]. Pour remédier à ce problème, on se base sur la correction de Boys et Bernardi dite de contreponds [74], où on doit calculer les énergies des fragments et du complexe dans la même base (base totale du complexe).

Pour deux fragments A et B l'énergie d'interaction non corrigée est calculée comme suit :

$$\Delta E = E_{AB}(AB) - E_A(A) - E_B(B) \quad (1.85)$$

avec :

- E_{AB} est l'énergie totale du système calculée dans la base totale AB.
- E_A est l'énergie totale du fragment A calculée dans sa propre base A
- E_B est l'énergie totale du fragment B calculée dans sa propre base B

L'énergie d'interaction corrigée est définie par :

$$\Delta E_{CP} = E_{AB}(AB) - E_A(AB) - E_B(AB) \quad (1.86)$$

Où :

- $E_A(AB)$ est l'énergie totale du fragment A calculée dans la base totale du système AB.
- $E_B(AB)$ est l'énergie totale du fragment B calculée dans la base totale du système AB.

En se basant sur les équations 1.85 et 1.86, on peut définir l'erreur de superposition de base comme la différence suivante :

$$BSSE = \Delta E - \Delta E_{CP} = E_{AB}(AB) - E_A(A) + E_A(AB) + E_B(AB) - E_B(B) \quad (1.87)$$

Cette erreur est d'autant moins importante que les fragments A et B sont éloignés l'un de l'autre. Dans le cas de très grandes bases, on peut avoir des problèmes de stabilité numérique.

En utilisant l'équation 1.87, l'énergie potentielle corrigée du complexe AB est :

$$E_{CP} = E_{AB}(AB) - BSSE = E_{AB}(AB) - E_A(A) - E_B(AB) - E_B(AB) + E_B(B) \quad (1.88)$$

VIII. 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 possèdent une structure électronique à couche d ouverte. La détermination de la nature de cette dernière est nécessaire pour avoir une étude complète du système. Dans le cadre de ma thèse, nous avons utilisé une technique pour décrire et étudier la nature de la liaison chimique : l'analyse orbitale (NBO : pour Natural Bond Orbital) [75-76].

VIII.1. L'analyse NBO

L'objectif 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 à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis [77]. Ainsi la densité est décrite sur et entre les atomes avec des doublets d'électrons de cœur (CR), des doublets non-liants de la couche de valence (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.

L'analyse NBO a été proposée par Weinhold et al. [77] 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 entièrement (orbitales atomiques naturelles NAO). La seconde étape du processus NBO (Natural Bond Orbitals) 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 ≥ 90 . Ce qui correspond aux orbitales monocentriques de cœur ou de valence (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) :

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (1.89)$$

$$\sigma_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B \quad (1.90)$$

Où h_A et h_B sont les orbitales naturelles hybrides (NHO), combinaisons linéaires des orbitales atomiques naturelles (NAO). C_A et C_B sont des coefficients de polarisation.

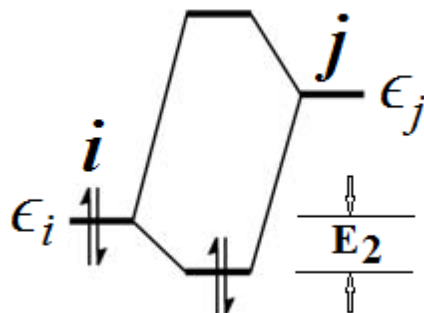


Figure 1.3 : L'interaction stabilisante biélectronique entre une orbitale occupée (donneur) et une orbitale vacante (accepteur).

où E_2 est l'énergie de stabilisation associée à la délocalisation $i \rightarrow j$, ϵ_i est l'énergie de l'orbitale occupée i et ϵ_j est l'énergie de l'orbitale vacante j .

Une analyse perturbative des interactions “donneur-accepteur”, appelée “analyse perturbative au second-ordre” est effectuée entre les orbitales occupées et vacantes. Elle mesure le transfert d'énergie engendré par la combinaison d'une orbitale occupée i d'énergie ϵ_i et d'une orbitale 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 l'orbitale spatiale ϕ_i :

$$E_2 = \Delta E_{ij} = q_i \frac{\langle \phi_i | \hat{F} | \phi_j \rangle^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (1.91)$$

où E_2 est l'énergie de stabilisation donneur-accepteur, ϵ_i est l'énergie de l'orbitale occupée i , ϵ_j est l'énergie de l'orbitale vacante j et q_i est le nombre d'électrons occupant l'orbitale spatiale ϕ_i .

X .Analyse de Population de Mulliken

X.1. Charge atomiques

La première méthode proposée pour évaluer la charge atomique est l'approche Mulliken [78] c'est la plus simple et elle reste très fréquemment utilisée. L'analyse de population de Mulliken, est un moyen de décrire la distribution électronique dans une molécule.

La charge de Mulliken portée par l'atome A est définie comme la différence entre la population électronique de l'atome isolé (N_A) et celle de l'atome au sein de la molécule (P_A).

Pour construire un modèle simple pour calculer les charges que nous voulons attribuer à chaque atome de la molécule, prenons le cas d'une orbitale moléculaire φ formée à partir de deux orbitales atomiques appartenant à des centres atomiques différents $\chi_p \in A$ et $\chi_q \in B$:

$$\varphi = c_p \chi_p + c_q \chi_q \quad (1.92)$$

La densité électronique $\int \varphi^* \varphi d\tau$ correspondant à cette orbitale moléculaire est constituée de 3 termes :

$$c_p^2 + c_q^2 + 2c_p c_q S_{pq} = 1 \quad (1.93)$$

Le terme c_p^2 représente la probabilité de trouver un électron sur l'atome A, c_q^2 de le trouver localisé sur l'atome B. Le terme de recouvrement $2c_p c_q S_{pq}$ représente la probabilité de délocalisation entre l'atome A et B.

Mulliken propose de partager la population $2c_p c_q S_{pq}$ de façon équitable entre les deux centres. Dans ce cas, la fraction d'électrons portée par chaque orbitale atomique est donnée par :

$$P_p = c_p^2 + 2c_p c_q S_{pq} \quad (1.94)$$

$$P_q = c_q^2 + 2c_p c_q S_{pq} \quad (1.95)$$

où P_p et P_q sont appelées populations brutes des orbitales χ_p et χ_q .

Dans le cas des orbitales moléculaires combinaisons linéaires de plusieurs orbitales atomiques,

$\varphi_i = \sum_p^m c_{ip} \chi_p$, la généralisation donne :

$$P_{ip} = \sum_i^{\text{occ}} n_i \left(c_{ip}^2 + \sum_{q(\neq p)} c_{ip} c_{iq} S_{pq} \right) \quad (1.96)$$

avec n_i étant le taux de l'orbitale moléculaire φ_i . En terme des éléments de matrice densité, cette population s'écrit :

$$P_p = D_{pp} + \sum_{q(\neq p)} D_{pq} S_{pq} \quad (1.97)$$

avec D_{pq} est la population électronique nette portée par l'orbitale atomique et le terme $D_{pq}S_{pq}$ représente la population électronique partagé entre χ_p et χ_q .

La somme de toutes les populations brutes doit satisfaire la condition de conservation du nombre d'électron total N de la molécule :

$$\sum_p^m P_p = N \quad (1.98)$$

La somme de toutes les populations orbitales brutes centrées sur un atome A donne la population atomique brute.

$$P_A = \sum_{p \in A} P_p \quad (1.99)$$

La population P_A définit la proportion d'électrons portée par le centre atomique A . Par exemple la charge atomique partielle (ou charge nette) portée par un centre atomique A est donnée par :

$$Q_A = N_A - P_A \quad (1.100)$$

où N_A est le nombre d'électrons avec lequel participe l'atome A .

Par définition, les charges de Mulliken dépendent naturellement de la base d'orbitale atomique utilisée, les bases les plus étendues donnant parfois les valeurs les plus irréalistes. Pourtant elle reste très utilisée du fait de la simplicité de l'analyse qui la rend disponible dans tous les logiciels (e.g .Gaussian 09)

VII. Programmes de calculs utilisés

VII.1. MOLPRO

MOLPRO est un ensemble de programmes ab initio effectuant des calculs de structure électronique, conçus et mis en ligne par H.-J. Werner et P. J. Knowles [31].

L'accent est mis sur des calculs de grande précision: que ce soit pour des systèmes multiconfigurationnels, ou pour le traitement de la corrélation électronique à l'aide de méthodes telles que les clusters couplés (ou CCSD). Récemment développées, les méthodes explicitement corrélées (CCSD – F12) rapportent des résultats de meilleure précision avec des ensembles de base de petite taille, réduisant ainsi l'effort computationnel pour les calculs de cette qualité par deux ordres de grandeur.

Grâce à l'utilisation de méthodes de corrélation électroniques locales, qui réduisent significativement l'augmentation du coût avec la taille moléculaire, des calculs *ab initio* peuvent être exécutés pour des molécules beaucoup plus grandes qu'avec la plupart des autres programmes. Ces méthodes ont récemment été augmentées par des termes explicitement corrélés, qui réduisent fortement d'une part les erreurs de troncature d'ensemble de base, et d'autre part, les erreurs des approximations locales.

VII.2.GAUSSIAN

GAUSSIAN [79] est un logiciel de chimie quantique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70). Il a été depuis plusieurs fois mis à jour. Le nom provient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie quantique.

Gaussian 09 est la dernière version de la série. Il fournit des capacités de pointe pour la modélisation de structure électronique.

Ce programme peut effectuer des calculs selon plusieurs méthodes, comme Hartree-Fock, les méthodes post-Hartree-Fock (Møller-Plesset, *coupled-clusters*...), ou les fonctionnelles de la densité DFT (les fonctionnelles d'échange comme PBE, PBE0, celles de corrélation comme LYP ou les fonctionnelles hybrides comme B3LYP).

Gaussian est devenu rapidement un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

VIII. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les méthodes de calculs électroniques utilisées ainsi que les approximations théoriques sur lesquelles elles reposent. Ces méthodes sont implémentées dans les codes de calcul utilisés, MOLPRO [31] et GAUSSIAN [79]. Chaque système peut être étudié par plusieurs méthodes, il faut donc choisir laquelle est la plus adaptée au problème traité. Ce choix dépendra de la nature du système (mono-configurationnel ou multiconfigurationnel), du type de calcul (optimisation de la géométrie...) ou de la limitation des programmes (temps de calcul trop long, limitation des machines...).

Pour les calculs d'optimisation de la géométrie d'un système, les méthodes post-Hartree-Fock et les nouvelles méthodes explicitement corrélées (en particulier les méthodes (R) MP2-F12 et (R)

CCSD(T)-F12) avec une base suffisamment diffuse ont été privilégiées, ces méthodes alliant une bonne précision avec un temps de calcul raisonnable. Le choix d'une base diffuse permet de mieux décrire les interactions de type van der Waals, qui sont au cœur de cette étude.

Bibliographie Chapitre I :

- [13] E. Schrödinger, Ann. Phys. **79**, 361 (1926).
- [14] M. Born et R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 489 (1927).
- [15] D. R. Hartree, Z; Physik. **61**, 126 (1928).
- [16] V. A. Fock, Z. Phys. **15**, 126 (1930).
- [17] J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 210 (1930).
- [18] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, Wiley, England (1999).
- [19] C. Moller et M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [20] J. W. S. Rayleigh, Theory of Sound, 2nd édition Vol. I, Macmillan, Londres (1894).
- [21] E. Schrödinger, Annalen der Physik, Vierte Folge, Band. **80**, 437 (1926).
- [22] J. Čížek, J.Chem. Phys. **45**, 4256 (1966).
- [23] Knowles, P. J ; Werner, H. J, Chem. Phys. Lett. **145**, 514 (1980).
- [24] Knowles, P. J ; Werner, H. J, J. Chem. Phys. **89**, 5803 (1980).
- [25] Davidson, E. R; Silver, D. W, Chem. Phys. Lett. **52**, 403 (1977).
- [26] Hampel, C; Peterson, K. A; Werner, H. J, Chem. Phys. Lett. **41**, 190, (1992).
- [27] Jensen, F ; "Introduction to computational chemistry "Wiley, England. (1999).
- [28] Adler, T. B; Kinizia, G; Werner, H. J, J. Chem. Phys. **127**, 221106 (2007).
- [29] Kinizia, G; Adler, T. B; Werner, H. J, J. Chem. Phys. **130**, 054104 (2009).
- [30] W.Klopper, Mol.Phys. **99**, 481 (2001).
- [31] MOLPRO, version 2012.1, un ensemble de programmes ab initio, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and M. Wang, voir <http://www.molpro.net>.
- [32] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [33] W. Kohn et L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [34] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **84**, 4524 (1986).

- [35] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **107**, 8554 (1997).
- [36] J. P. Perdew and W. Yue, Phys. Rev. B. **33**, 8800 (1986).
- [37] S. Kurth, J. P. Perdew and P. Blaha, Int. J. Quantum Chem. **75**, 889 (1999).
- [38] Clementi, E.; Chakravorty, S. J. J. Chem. Phys. **93**, 2591 (1990).
- [39] D. C. Patton and M. R. Pederson, Phys. Rev. A. **56**, R2495.
- [40] J. M. Tao and J. P. Perdew, J. Chem. Phys. **122**, 1141021 (2005).
- [41] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865-3868 (1996).
- [42] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
- [43] A. D. Becke, Phys. Rev. A. **38**, 3098 (1988).
- [44] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **104**, 1040 (1996).
- [45] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [46] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, J. Phys. Chem. **98**, 11623 (1994).
- [47] Y Zhao, N.González-García, D.G Truhlar, J. Phys. Chem. A .2005, 109 (2012).
- [48] Adamo, C.; Barone, V. J. Chem. Phys. **110**, 6158 (1999).
- [49] Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. J. Chem. Theory Comput. **2**, 364 (2006).
- [50] (a) Runge , Erich ; Gross, E.K.U.Phys.Rev.Lett. **52**, 997 (1984).(b) Casdia ,M.E. Jamorski ,C.;Bohr, F;Guan ,J.;Salahub,D.R.Washington,D.C:ACS Press. **145** (1996).
- [51] (a) Gross ,E . K. U. ;Kohn, W . Phys. Rev .Lett .**55** ,2850 (1985) . (b) Runge , E. K . U .Phys. Rev. Lett .**52**, 997 (1984). (c) Gross, E . K. U. Adv. Quant .Chem. **21**, 255 (1990).(d) Bauernschmitt,R.; Ahlrichs ,R.Chem.Phys. Lett . **256** , 454 (1996).
- [52]J Antony, S.Grimme, D.G Liakos, F. Neese, Protein-ligand interaction energies with dispersion corrected density functional theory and high-level wave function based methods. J Phys Chem A. **115**, 11210 (2011).
- [53] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, J.Phys.Chem A.**115**,11210-20 (2011).
- [54] S. Grimme, Supramolecular Binding Thermodynamics by Dispersion-Corrected Density Functional Theory, Chem. Eur. J. **18** ,9955 (2012).
- [55] S. Grimme, J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [56] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **92**, 246401 (2004).
- [57] O. A. Vydrov, T. J. Van Voorhis, Chem. Phys. **133**, 244103 (2010).

- [58] O. A. Vydrov, T. J. Van Voorhis, J. Chem. Theory Comput. **8**, 1929 (2012).
- [59] Voir par exemple : Fey, N.; Ridgway, B. M.; Jover, J.; McMullin, C. L.; Harvey, J. N. Dalton Trans. **40**, 11184 (2011).
- [60] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [61] Slater, C. J, Phys. Rev. **36**, 57 (1930).
- [62] Boys, S. F, Proc. Roy. Soc. A. **200**, 542 (1950).
- [63] J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **102**, 939 (1980).
- [64] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [65] K. A. Peterson, T. B. Adler & H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **128**, 084102 (2008).
- [66] J. Grant Hill & Kirk A. Peterson, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 10460 (2010).
- [67] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll and M. Dolg, J. Chem. Phys. **119**, 11113 (2003).
- [68] Grotendorst, J, "Effective core potentials by M. Dolg in Modern methods and algorithms of quantum chemistry", John von Neumann Institute for Computing ; NIC series. (2000).
- [69] Kestner, N. R, J. Chem. Phys. **48**, 252 (1968).
- [70] Jansen, H. B; Ros, P, Chem. Phys. Lett. **3**, 140 (1969).
- [71] Liu, B; Malean, A. D, J. Chem. Phys. **59**, 4557 (1973).
- [72] Jensen, F, Chem. Phys. Lett. **261**, 633 (1996).
- [73] Senent, M. L ; Wilson, S. Int. J. Quant. Chem. **82**, 282 (2001).
- [74] S. F. Boys, Proc. R. Soc. A **200**, 542 (1950).
- [75] J. P. Foster and F. Weinhold, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7211 (1980).
- [76] The program NB0 6.0 was developed by E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2001); F. Weinhold, NBO 6.0 Program Manual: Natural Bond Orbital Analysis Programs, Madison, WI, Theoretical Chemistry Institute, (2001).
- [77] F. Weinhold and J. E. Carpenter In The Structure of Small Molecules and Ions ; R. Naaman and Z. Vager, Eds. ; Springer US, page 227, (1989).
- [78] Mulliken, R. S. J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
- [79] Gaussian 09, Revision D.01, 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **(2009)**.

CHAPITRE II

**Etude systématique de l'interaction de la molécule
d'imidazole (Im) avec un atome de Zn^{q+} ($q = 0, 1, 2$)**

I. Introduction

Les complexes entre l'imidazole et ses dérivés avec les métaux de transition jouent un rôle très important en chimie, en biologie et en industrie [80-83]. Dans les milieux biologiques, l'imidazole et l'imidazolate agissent comme ligands naturels du cation Zn^{2+} . Ces complexes interviennent dans des processus biologiques très importants : ils constituent la partie principale des sites actifs de certains métalloenzymes (e.g. l'enzyme de conversion, la thermolysine, hydrolases, lyases, ligases et l'anhydrase carbonique [84-87]) où la molécule d'imidazole est un cofacteur essentiel et l'ion Zn^{2+} est directement impliqué dans les mécanismes catalytiques [88-89]. Spécifiquement, l'anhydrase carbonique, qui hydrolyse le CO_2 , est impliquée dans de nombreux processus physiologiques fondamentaux comme la respiration, la photosynthèse ou l'équilibre acido-basique dans tous les organismes vivants [90-91].

D'un point de vue industriel et environnemental, l'imidazole (Im) est le principal liant organique dans les ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) où il est relié à l'ion Zn^{2+} . La charge totale du système est neutre en phase condensée. Les complexes Zn-Im représentent des sous – entités des ZIFs. La structure backbone des ZIFs est construite des unités tétraédriques formées par un ion métallique bivalent ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$) et quatre ions imidazoles. Ces composés présentent une structure topologique bien stabilisée avec une large diversité de structure. Ils présentent ainsi une forte porosité qui est potentiellement utilisée dans la capture et le stockage du CO_2 et dans son piégeage sélectif [92-94]. Plusieurs études ont traité les propriétés macroscopiques des matériaux ZIFs avec des molécules de gaz comme H_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 et des mélanges de ces molécules [95-102]. Ces travaux ont suggéré que les molécules de gaz sont adsorbées sur la partie organique des ZIFs, tandis que les informations sur le rôle d'ions de métaux de transition et de leurs interactions avec la partie organique, sont rares. Les propriétés microscopiques de ce type de complexes ne sont pas encore claires. Ainsi, la caractérisation de l'interaction au sein des complexes ZnIm est cruciale pour contrôler et moduler la capacité potentielle des ZIFs dans la capture et la séquestration des gaz et l'activité des métalloenzymes.

Des études de modélisation moléculaire représentent un outil précieux et ont un rôle majeur à jouer dans les développements, la compréhension à l'échelle microscopique et l'amélioration des propriétés de ces matériaux. En effet, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les méthodes ab initio (e.g. la théorie de la perturbation de Møller-Plesset du second ordre (MP2) [103]) se complètent mutuellement pour l'étude des complexes organométalliques de moyenne et de grande taille. Dans ce contexte, les études théoriques précédentes ont montré que les

fonctionnelles de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFTs) sont adaptées pour la description précise et simultanée des interactions fortes [104-107]. Par exemple, Piquemal et al [105] ont utilisé différentes méthodes ab initio (R)(MP2) et fonctionnelles de la DFT (PW91, B3PW91, BLYP et B3LYP) en connections avec la base DZVP2 pour prévoir l'énergie d'interaction intermoléculaire pour une série des dimères incluant la forme la plus stable du complexe Zn^{2+}Im , qui est confirmé par des études les plus récentes de calculs ab initio de haut niveau de Rayan et al [106]. Ces auteurs ont également déterminé l'erreur moyenne et la déviation standard des énergies de liaison (BEs) des complexes Zn (II) à l'aide de la DFT-B3LYP et DFT-TPSS associées à la base aug-cc-pVTZ (aVTZ). Par ailleurs, Piquemal et al. et Rayan et al. ont utilisé la méthodologie SAPT (théorie de perturbations à symétrie adaptée) donnant donc un aperçu des contributions d'induction d'électrostatique, d'échange et de dispersion sur les énergies de liaison ionique du complexe Zn^{+2}Im . Pour les complexes faiblement liés contenant des métaux de transition 3d, ces fonctionnelles échouent dans la prédiction de leurs propriétés thermochimiques [107]. Les difficultés résident dans la description précise et simultanée des liaisons covalentes et non-covalentes dans la partie organique et de la liaison N-Zn (Im) organométallique. La nature de cette liaison organométallique n'est pas encore claire. Récemment, Wilson et ses collègues [108] ont établi les performances de l'approximation du gradient généralisée (GGA), meta-GGA et la fonctionnelle hybride avec les bases ccp-VTZ et cc-pVQZ pour de telles études.

Dans ce travail, nous avons effectué des études systématiques des complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$) en utilisant différentes fonctionnelles pour la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (avec ou sans inclusion de dispersion D3) et les méthodes ab initio pour déduire les formes stables et caractériser la nature de la liaison entre l'atome de zinc et la molécule d'imidazole. En outre, nous avons également effectué des calculs en utilisant la méthode Møller-Plesset explicitement corrélées (R)MP2-F12 et les approches clusters couplés (R)CCSD(T)-F12, récemment implémentés dans le code Molpro qui tiennent compte de la corrélation électronique avec un coût de calcul réduit. Nous discutons la fiabilité des différentes fonctionnelles de la DFT et corrections (e.g. BSSE, D3) pour la description précise de ce type de composés organométalliques. Une généralisation pour les composés organométalliques est proposée.

II. Détails des calculs

Les groupes fonctionnels contenant des atomes d'azote liés directement à un cation divalent Zn ont été étudiés en utilisant différentes fonctionnelles de la DFT [109-111]. En utilisant ces travaux et ceux des références [112-113], nous avons sélectionné l'ensemble des fonctionnelles d'échange corrélation GGA et hybrides meta-GGA (e.g. M052X et M11) [114] en connection avec la base 6-311++G(d,p) pour déterminer les structures d'équilibre, les énergies, la spectroscopie, la liaison chimique (covalente, transfert de charge et van der Waals (vdWs)) et le rôle de dispersion dans la stabilité des complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$). Nos calculs ont été effectués à l'aide de la DFT, en utilisant les fonctionnelles PBE [115], PBE0 [116] et M05-2X avec ou sans inclusion de la correction de dispersion de Grimme (DFT-D3) [117] implémentée dans le programme GAUSSIAN09 et (G09-D.01) [118]. En outre, les structures d'équilibre ont été aussi calculées à l'aide de la fonctionnelle M11. Les optimisations de structures moléculaires ont été réalisées avec ou sans tenir compte de l'erreur de Superposition de Base (BSSE) et de la correction contrepoids (CP). Le mot clé SCF=XQC a été utilisé dans la convergence SCF. Plusieurs configurations initiales ont été utilisées comme point de départ pour ces optimisations.

Afin d'évaluer la nature (minimum ou état de transition) des points stationnaires calculés, les calculs des fréquences ont été effectués aux niveaux PBE, PBE0 et M05-2X en connection avec la base 6-311++G(d,p) en utilisant les options standards implémentées dans le programme GAUSSIAN09.

Les formes stables trouvées au niveau DFT ont été étudiées en utilisant les techniques (R)MP2 [119], Spin Component Scaled MP2 (SCS-MP2) [120] et l'approche clusters couplés avec un traitement perturbatif des excitations triple ((R)CCSD(T)) [121]. Nous avons également utilisé des calculs de fréquences au niveau (R) MP2/6-311++G(d,p) et (R)MP2/aug-cc-pVDZ. Ces résultats de calculs sont utilisés pour valider les approches DFT de ce travail. Nous avons également utilisé les nouvelles techniques explicitement corrélées MP2, c'est-à-dire (R) MP2-F12 [122] et des clusters couplés, c'est-à-dire (R)CCSD(T)-F12 [123] pour déduire les énergies de liaison avec précision et ainsi établir la fiabilité de différentes fonctionnelles de la DFT pour la description précise de la liaison au sein de ces complexes organométalliques. Pour ces calculs (R) MP2, (R) CCSD(T) et explicitement corrélés, les atomes C, N et H ont été décrits par les bases aug-cc-pVXZ avec $X = D, T$ de Dunning [124]. Pour l'atome de Zinc, nous avons utilisé soit la base de Dunnig ou la base aVTZ(-PP) [125] et la base pseudo-potentiel auxiliaire polarisée à corrélation consistante (OptRI) [126] et la base auxiliaire polarisée à corrélation

consistante MP2FIT [127]. Pour ces calculs, nous avons utilisé le programme MOLPRO (version 2012.1) [128] et suivant la méthodologie établie dans la référence [129].

III. Résultats et discussion

III.1. Géométries d'équilibre optimisées

Les géométries optimisées des complexes Zn^{q+}Im ($q=0,1,2$), ainsi que les principaux paramètres géométriques calculés en utilisant les méthodes PBE, PBE+D3, PBE0, PBE0+D3, M05-2X, M052X+D3, (R)MP2, (R)CCSD(T), M11, (R)MP2, (R)CCSD(T), (R)MP2-F12 et (R)CCSD(T)-F12 sont données dans la Figure 2.1 et le Tableau 2.1. Nous donnons la totalité des fréquences harmoniques en annexe [1]. Ce tableau montre que toutes les méthodes de calcul utilisées sont d'accord sur la nature des points stationnaires de ces complexes, sauf la fonctionnelle PBE de la DFT, qui a fourni un état de transition pour le complexe Zn^0Im I au lieu d'une structure minimale. Cela rend douteuse l'utilisation de PBE pour décrire les complexes organométalliques neutres faiblement liés.

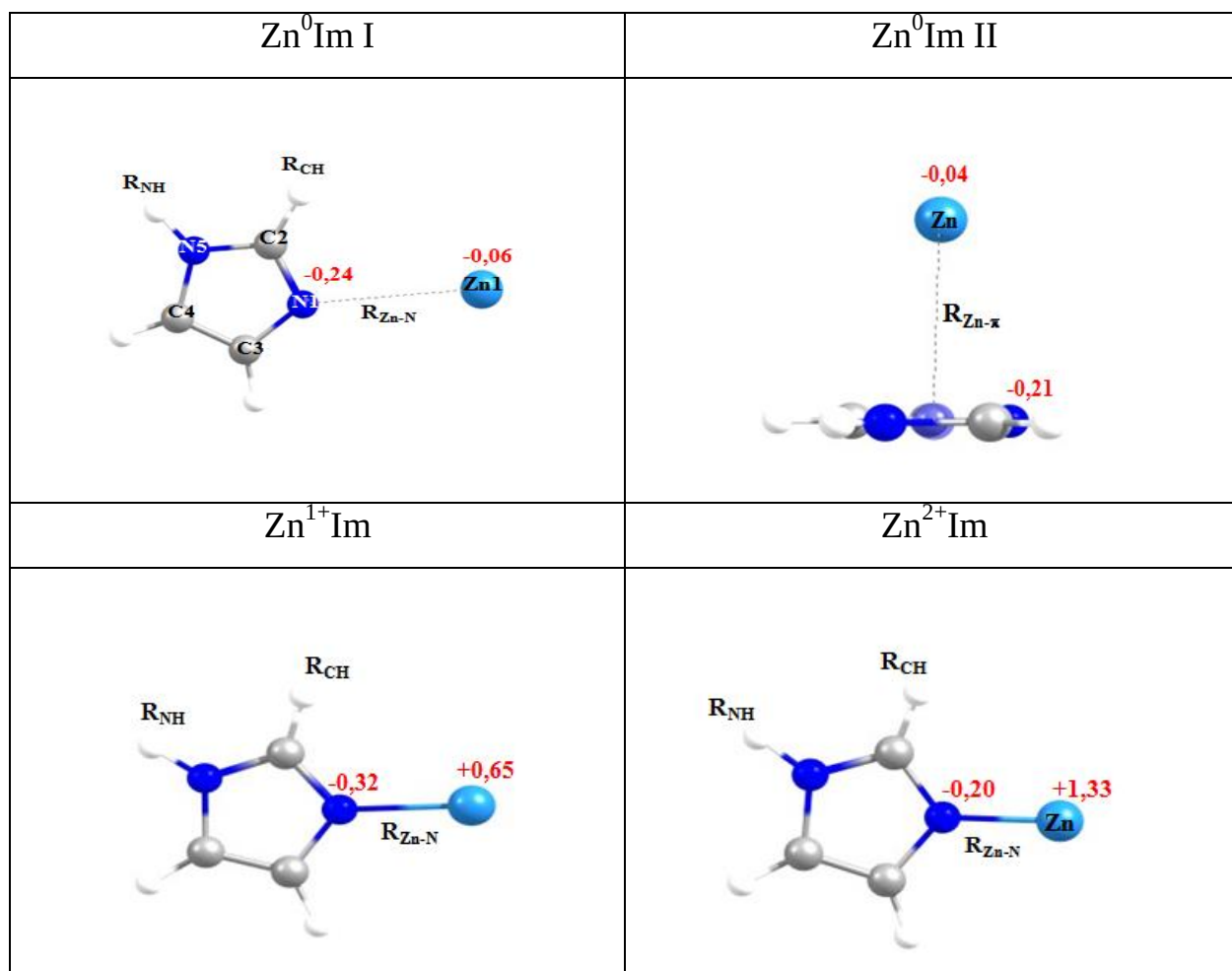


Figure 2.1 : Structures d'équilibre optimisées des complexes Zn^{q+}Im ($q= 0, 1, 2$). En rouge, nous donnons aussi les charges atomiques de l'atome de zinc (Zn) et de l'azote protoné (N1) de la molécule d'imidazole (Im) calculées au niveau (R)MP2/6-311++G(d,p).

Tableau 2.1: Paramètres géométriques principaux (distances en Å) des complexes Zn^qIm ($q = 0, 1, 2$) calculés à différents niveaux de la théorie.

Bases		6-311++G(d,p)								aVDZ		aVTZ(-PP)		aVTZ
Méthodes		PBE	PBE+D3	PBE0	PBE0+D3	M05-2X	M05-2X+D3	M11	(R)MP2	(R)MP2	(R)CCSD(T)	(R)MP2-F12	(R)MP2	(R)MP2
Zn⁰Im I	R _{NH}	1,016	1,015	1,006	1,006	1,004	1,004	1,009	1,010	1,013	1,013	1,005	1,006	1,006
	R _{CH}	1,087	1,087	1,081	1,081	1,078	1,077	1,084	1,081	1,088	1,091	1,076	1,077	1,077
	R _{ZnN}	3,041	2,915	3,091	2,935	3,211	3,198	3,107	3,094	2,962	3,058	3,024	3,061	3,022
Zn⁰Im II	R _{NH}	1,016	1,015	1,006	1,006	1,004	1,004	1,009	1,010	1,014	1,013	1,006	1,007	1,007
	R _{CH}	1,087	1,087	1,080	1,081	1,077	1,077	1,084	1,081	1,087	1,090	1,077	1,077	1,077
	R _{Zn-π}	2,938	3,337	2,896	3,284	2,755	3,215	2,711	2,704	2,587	2,718	2,727	2,618	2,618
Zn¹⁺Im	R _{NH}	1,019	1,019	1,011	1,011	1,009	1,009	1,031	1,014	1,017	1,017	1,010	1,010	1,010
	R _{CH}	1,086	1,086	1,080	1,079	1,077	1,076	1,082	1,080	1,086	1,089	1,076	1,076	1,076
	R _{ZnN}	2,023	2,035	2,009	2,019	2,022	2,028	2,039	1,995	1,985	1,99	1,959	1,962	1,979
Zn²⁺Im	R _{NH}	1,026	1,027	1,017	1,017	1,016	1,015	1,021	1,021	1,024	1,023	1,017	1,017	1,017
	R _{CH}	1,088	1,088	1,081	1,081	1,078	1,078	1,084	1,082	1,088	1,091	1,077	1,078	1,078
	R _{ZnN}	1,884	1,923	1,869	1,872	1,882	1,886	1,881	1,836	1,858	1,870	1,830	1,836	1,854

Nos calculs montrent que la molécule d'imidazole (Im) isolée possède une structure d'équilibre proche de celle de la molécule d'imidazole dans les complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$) et ce quelle que soit la méthode théorique utilisée pour l'optimisation. Cela était récemment aussi remarqué pour la molécule d'imidazole (Im) isolée ou adsorbée sur une surface d'or ou sur d'agrégat d'or [130]. Par contre la liaison Zn-Im change fortement lors de l'ionisation et elle montre des écarts en fonction de la méthode théorique utilisée pour les calculs.

Pour les complexes neutres entre l'atome de zinc et la molécule d'imidazole, deux formes stables ont été trouvées. Elles sont notées $\text{Zn}^0\text{Im I}$ et $\text{Zn}^0\text{Im II}$ (Cf. figure 2.1). Par contre, une structure uniquement plane a été trouvée pour les formes ioniques (Zn^{1+}Im et Zn^{2+}Im), respectivement. Les structures $\text{Zn}^0\text{Im I}$, Zn^{1+}Im et Zn^{2+}Im ont une configuration analogue à l'environnement des ZIFs. Le cluster $\text{Zn}^0\text{Im II}$ a la structure du ferrocène. Le complexe Zn^{2+}Im a été déjà identifié dans le travail de Piquemal et al [105] et de Rayon et al [106]. Pour Zn^{2+} --- Benzène, Rayon et al ont trouvé une structure du ferrocène comme celle que nous avons pour $\text{Zn}^0\text{Im II}$, qui est le premier composé Zn-organique neutre pour une telle structure.

Le complexe $\text{Zn}^0\text{Im I}$ est plan où le Zn est lié à l'atome d'azote non protoné de l'imidazole (Im). La liaison Zn-N au sein de ce complexe est dominée par l'interaction partiellement covalente entre Zn et N (voir ci-dessus). En utilisant toutes les méthodes, la distance Zn-N (notée $R_{\text{N-Zn}}$) est calculée dans la gamme de 2,9 à 3,2 Å. Les distances d'équilibre calculées aux niveaux PBE0 et M11, sont en excellent accord avec celles calculées par les méthodes post-Hartree-Fock standard et explicitement corrélées.

En outre, le tableau 2.1 montre que l'augmentation de la taille de la base (effet de base) ou la prise en compte de la corrélation électronique ont tendance à allonger cette distance. Par exemple, la distance ($R_{\text{N-Zn}}$) est calculée à 2,962 Å et 3,022 Å en utilisant (R)MP2/aVDZ et (R)MP2/aVTZ, respectivement.

On voit que la distance d'équilibre ($R_{\text{N-Zn}}$) calculée au niveau (R)MP2-F12/aVTZ(-PP) est proche de celle obtenue par la méthode (R)MP2/aVTZ. Cette distance devient 3,058 Å au niveau CCSD(T)/aVDZ c'est-à-dire assez proche de celle obtenue par la méthode (R)MP2/aVTZ-PP. Ces résultats confirment la bonne qualité de la base aVTZ(-PP) qui est récemment publiée par Peterson et ses collègues. Pour cet isomère, le tableau 2.1 montre également que l'inclusion de la correction de dispersion de Grimme (D3) et la correction de l'erreur due à la superposition des

bases (BSSE) aux niveaux PBE0, PBE et M05-2X conduit à des valeurs sensiblement similaires à celles obtenues sans tenir compte de ces corrections, surtout pour le monomère Im.

Le complexe Zn^0Im II correspond à une structure de type ferrocène. L'interaction entre l'atome de Zn et la molécule d'imidazole (Im) est de type van der Waals (VDWS), où l'orbitale moléculaire vacante (MO) π^* de la molécule d'imidazole interagit avec l'orbitale atomique (AO) vacante 4s de l'atome de Zn (Cf. figure 2.2). A cause de la nature des liaisons faibles, la distance Zn-Im (notée $R_{\text{Zn}-\pi}$) représente un test crucial pour les fonctionnelles de la DFT, les méthodes ab initio et les bases utilisées pour les calculs des composés organométalliques de grande taille.

D'après le tableau 2.1 on voit que la longueur de liaison ($R_{\text{Zn}-\pi}$) diminue de 3,337 (2,938) Å à 3,284 (2,896) Å à 3,215 (2,755) Å lors de l'utilisation des fonctionnelles PBE, PBE0 et M05-2X avec ou sans inclusion de la correction de dispersion de Grimme (D3). Par contre dans le complexe Zn^0Im II, seules les valeurs obtenues aux niveaux M05-2X et M11 sont très proches de celles obtenues avec la méthode (R)MP2 (2,704 Å) calculée avec la même base. Une surestimation est observée avec les autres fonctionnelles contrairement aux résultats obtenus en utilisant les méthodes post-Hartree-Fock (Tableau 2.1). Par exemple, en utilisant les méthodes (R)MP2, (R)MP2-F12 ou (R)CCSD(T) et les bases aVXZ et aVXZ(-PP), nous calculons la distance ($R_{\text{Zn}-\pi}$) de 2,6 à 2,7 Å qui sont en accord avec les valeurs obtenues aux niveaux M05-2X et M11. Ces résultats concordent avec les principales conclusions des études récentes sur l'interaction de CO_2 avec une molécule d'imidazole (Im) isolée ou avec une molécule d'imidazole adsorbée sur une surface d'or ou des agrégats d'or, où il a été établi la capacité et la fiabilité de la fonctionnelle M05-2X pour la description précise de la liaison hydrogène de type σ et des interactions π stacking en phase gaz ou au niveau des interfaces gaz-surface métallique [113].

Les ions métalliques Zn^{1+} et Zn^{2+} interagissent avec une molécule d'imidazole (Im), formant une structure plane avec une liaison relativement forte entre l'atome de Zn et l'atome d'azote (N) déprotoné de la molécule d'imidazole (Im). La distance Zn-Im (notée $R_{\text{Zn}-\text{N}}$) se raccourcit lors de l'ionisation. En effet, elle est de ~ 2 Å dans Zn^{1+}Im et de $\sim 1,85$ Å dans Zn^{2+}Im . Cette distance dans Zn^{2+}Im est en bon accord avec les travaux antérieurs [106]. Lorsqu'on compare les valeurs calculées en utilisant les différentes bases et méthodes (tableau 2.1), des tendances similaires comme discutées ci-dessus pour Zn^0Im I et Zn^0Im II sont à noter. L'incorporation de la

correction de dispersion (D3) améliore légèrement cette distance en raison du caractère dispersif de la liaison entre Zn et l'atome d'azote N.

Pour les espèces neutres, on trouve à partir de nos calculs que les distances intermonomère prédites en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec inclusion de la correction de dispersion de Grimme (DFT-D3) sont significativement plus grandes que leurs valeurs obtenues uniquement avec la DFT sans inclusion de cette correction. En particulier, le caractère hautement dispersif de la structure $\text{Zn}^0\text{Im II}$ est affecté par la correction D3. Alors que la nature de la liaison entre le Zn et l'atome d'azote (N) dans tous les autres complexes prédits par les fonctionnelles de la DFT sont en très bon accord avec les méthodes de calculs ab initio de haut niveau. Cela a été récemment souligné par Schluns et al[131]. Ce qui indique clairement que l'énergie d'interaction calculée pour les systèmes faiblement liés à partir de la méthode Subsystem-DFT (Subsystem density-functional theory) est supérieure aux résultats obtenus dans le cadre de la DFT-KS sans correction de dispersion. Encore une fois, nous pouvons conclure que les fonctionnelles hybrides sont bien adaptées pour la description des complexes organométalliques de grande taille.

III.2. Energies de liaison

En plus des structures d'équilibre, les énergies de liaison (BEs) des complexes sont très importantes pour valider les fonctionnelles adaptées à la description précise et simultanée des interactions covalentes et non covalentes, Dans le travail présent, les énergies de liaison (BEs) ont été calculées en utilisant l'approche supermolécule. L'erreur due à la superposition des bases (basis set superposition error ou BSSE) a été corrigée en utilisant la méthode de contreponds (CP) de Boys et Bernardi [132]:

$$\text{BE} = (E_{\text{AB}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}}))$$

où E_{AB} est l'énergie totale des complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$) à l'équilibre, E_{A} est l'énergie de l'ion Zn^{q+} et E_{B} est l'énergie de la molécule d'imidazole (Im) à l'équilibre.

Le Tableau 2.2 présente les énergies de liaison (BEs) des complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$) calculés en utilisant les méthodes PBE (+D3), PBE0 (+D3), M05-2X (+D3), M11, (R)MP2, SCS-MP2, (R)CCSD, (R)CCSD(T), (R)MP2-F12, (R)CCSD-F12 et (R)CCSD(T)-F12. Ces BES sont corrigées de la BSSE.

Tableau 2.2 : Energies de liaison (BEs, kcal.mol⁻¹) pour les complexes Zn^{q+}Im (q = 0, 1, 2) calculées en prenant en compte la correction de dispersion de Grimme (D3) dans les méthodes DFT.

Bases	6-311++G(d,p)								aVDZ				aVTZ				aVTZ(-PP)					
Méthodes	PBE	PBE +D3	PBE0	PBE0 +D3	M05-2X	M05- 2X+D3	M11	MP2	MP2	SCS- MP2	CCSD	CCSD(T)	MP2	SCS- MP2	CCSD	CCSD(T)	MP2	MP2-F12	CCSD	CCSD(T)	CCSD -F12	CCSD(T) -F12
Zn⁰Im I	-1,28	-2,52	-1,10	-2,32	-1,28	-1,48	-2,51	-1,25	-1,60	-0,93	-0,64	-1,12	-1,76	-1,07	-1,06	-1,63	-1,69	-1,96	-1,07	-1,63	-1,90	-3,64
Zn⁰Im II	-0,9	-2,80	-1,10	-2,90	-2,19	-2,45	-2,42	-2,16	-3,07	-1,76	-0,79	-1,81	-3,36	-1,99	-1,51	-2,49	-3,38	-3,78	-1,37	-2,45	-2,21	-4,39
Zn¹⁺Im	-67,0	-68,70	-62,8	-66,30	-66,00	-66,12	-59,74	-70,28	-62,78	-	-62,09	-62,93	-64,11	-	-64,26	-65,33	-65,61	-67,01	-65,85	-67,49	-74,55	-75,8
Zn²⁺Im	-192,9	-194,6	-162,5	-184,04	-177,9	-177,97	-171,3	-170,7	-174,0	-171,5	-172,4	-173,7	-176,2	-173,4	-175,14	-176,81	-182,4	-184,2	-180,6	-182,6	-181,1	-183,1

Tableau 2.3: Energies de liaison (BEs, kcal.mol⁻¹) pour les complexes ZnX (X = He, Ne, Ar) calculées en prenant en compte la correction de dispersion de Grimme (D3) dans les méthodes DFT.

Bases	6-311++G(d,p)							aug-cc-pVDZ		aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVDZ		aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVTZ(-PP)					
Méthodes	PBE	PBE+D3	PBE0	PBE0+D3	M05-2X	M05-2X+D3	(R)MP2	(R)MP2	SCS-MP2	(R)MP2	SCS-MP2	(R)CCSD(T)	(R)CCSD	(R)CCSD(T)	(R)CCSD	(R)MP2-F12	(R)CCSD(T)-F12	(R)CCSD-F12	(R)MP2	(R)CCSD(T)	(R)CCSD
ZnHe	-0.055	-0.118	-0.027	-0.084	-0.006	-0.0705	0.018	-0.043	-0.002	-0.029	-0.100	-0.0351	-0.028	-0.020	-0.016	-0.022	-0.013	-0.009	-0.030	-0.025	-0.020
ZnNe	-0.164	-0.335	-0.073	-0.225	-0.006	-0.162	0.074	-0.117	-0.008	-0.090	-0.024	-0.073	-0.088	-0.097	-0.055	-0.064	-0.098	-0.039	-0.080	-0.112	-0.061
ZnAr	-0.152	-0.458	-0.090	-0.358	-0.158	-0.466	0.149	-0.360	-0.097	-0.359	-0.161	-0.249	-0.197	-0.216	-0.153	-0.457	-0.276	-0.201	-0.372	-0.230	-0.164

D'après le tableau 2.2, on voit que, pour les espèces neutres, toutes les méthodes établissent que le complexe $\text{Zn}^0\text{Im II}$ est la forme la plus stable, sauf les fonctionnelles PBE et M11. L'inclusion de la correction de dispersion de Grimme (PBE+D3) corrige cette divergence. Au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p), nous avons calculé une énergie de liaison d'environ $-2,45 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le complexe $\text{Zn}^0\text{Im II}$ et $-1,48 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le complexe $\text{Zn}^0\text{Im I}$, alors qu'au niveau de calcul SCS-MP2/aVTZ, l'énergie de liaison est de $-1,99 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le complexe $\text{Zn}^0\text{Im II}$ et $-1,07 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le complexe $\text{Zn}^0\text{Im I}$. Nos valeurs calculées par la méthode explicitement corrélée (R) MP2-F12 sont proches de celles de la méthode (R) MP2.

En utilisant la méthode des clusters couplés CCSD(T), nous avons obtenu une BE ($\text{Zn}^0\text{Im II}$) = $-2,49 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\text{BE}(\text{Zn}^0\text{Im I}) = -1,63 \text{ kcal.mol}^{-1}$, proches de celles de la méthode (R)CCSD(T)-F12, alors ces calculs ont permis de réduire jusqu'à deux ordres de grandeur le temps de calcul CPU et l'espace disque lors de l'utilisation de la méthode (R) CCSD(T)-F12 au lieu de la méthode (R)CCSD(T) « classique », pour une même précision. Des tendances similaires peuvent être données pour les résultats sur les espèces ioniques. Pour Zn^{1+}Im l'énergie de liaison (BE) est environ dix fois plus importante que celle mesurée par two-color resonant photoionization d'un état métastable de Zn-Ar où seules les forces de van der Waals sont en action [133]. Cela confirme la formation d'une liaison covalente dans notre cas entre Zn^{1+} et la molécule d'imidazole. Pour le complexe Zn^{2+}Im , nous avons calculé une BE d'environ -180 kcal/mol . Cette valeur est en excellent accord avec celles calculées aux niveaux B3LYP/aVDZ (& cc-pVTZ) BE (de ~ -182 (& -183) kcal/mol) par Dopfer et ses collaborateurs [134]. Cet accord n'est pas surprenant pour l'espèce Zn^{2+}Im en raison de la nature "relativement forte" de la liaison Zn-N, qui est correctement représentée par B3LYP. Rayon et al [106] ont utilisé l'approche SAPT pour prédire une BE de $\sim -179,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le complexe Zn^{2+}Im , qui est en excellent accord avec nos résultats.

Généralement, l'examen du tableau 2.2 montre que la base aVDZ n'est pas suffisamment diffuse pour conduire à des énergies de liaison (BEs) précises, tandis que les bases aVTZ et aVTZ(-PP) corrigent cette déficience. En outre, les bases aVTZ et aVTZ(-PP) fournissent des résultats proches, alors que le coût de ces calculs est réduit avec la base aVTZ(-PP). Par conséquent, la base aVTZ(-PP) est suffisamment fiable pour la description précise des complexes organométalliques. En outre, il convient de noter que les méthodes explicitement corrélées produisent des énergies de liaison (BEs) assez proches de celles obtenues en utilisant

les méthodes standard ab initio, alors que le coût de ces calculs est fortement réduit. Finalement, nous pensons que la contribution triple dans les calculs clusters couplés peut surestimer ces énergies de liaisons (BEs), en particulier pour les espèces neutres. Les origines de cet effet ne sont pas claires, ceci peut être lié à la nature dispersive de la liaison au sein de ces complexes.

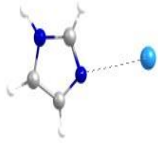
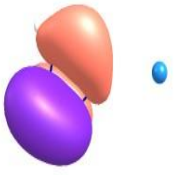
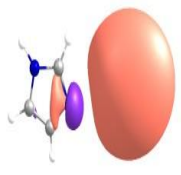
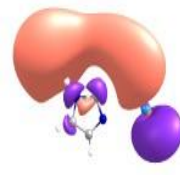
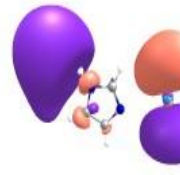
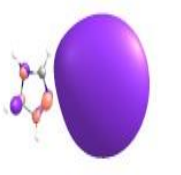
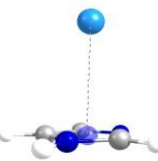
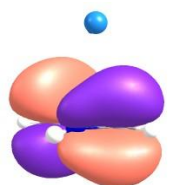
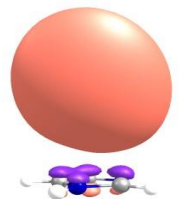
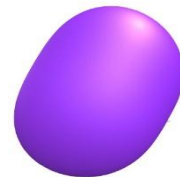
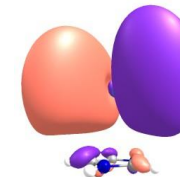
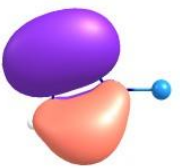
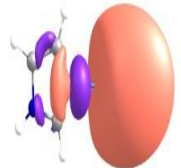
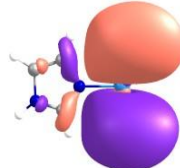
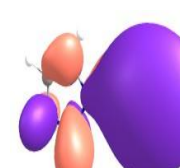
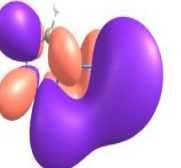
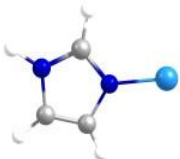
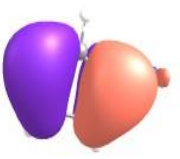
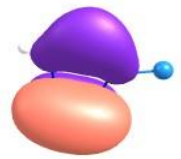
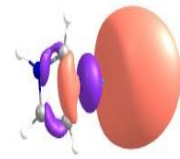
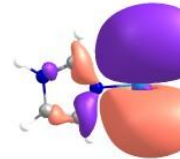
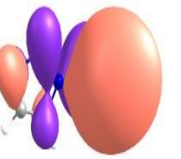
Nos calculs montrent que les fonctionnelles PBE et PBE0 fournissent des énergies de liaison (BEs) assez proche de celles obtenues avec les méthodes post-Hartree-Fock, alors que l'inclusion de la correction de la dispersion de Grimme (D3) (e.g. PBE+D3 ou PBE0+D3) conduit à une surestimation des énergies de liaison (BEs), en particulier pour les complexes neutres Zn^0Im faiblement liés. Par contre, toutes les valeurs M05-2X et M05-2X+D3 sont en bon accord avec celles calculées par des méthodes plus coûteuses. La fonctionnelle M11 nouvellement développée sous-estime par contre, les énergies de liaison (BEs) Zn-Im . Une étude systématique sur le système Zn-Rg (Rg :gaz rare) [135] confirme ces résultats (Tableau 2.3).

Cela rejoint la performance bien établie et l'aptitude de la DFT M05-2X pour la description précise des interactions faibles de type σ et π [113-136]. En général, notre étude systématique montre que les BEs des composés organométalliques doivent être évaluées en utilisant la DFT M05-2X+D3 ou les approches (R)MP2-F12 ou (R)CCSD(T)-F12 pour une meilleure précision. Ceci est important pour la déduction de données thermochimiques précises de ces espèces. Ces données sont également nécessaires pour être incorporées dans les calculs de dynamique des propriétés macromoléculaires des ZIFs et Zn-enzymes.

III. Nature des interactions au sein des complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$)

L'ordre des énergies de liaison est $\text{Zn}^{2+}\text{Im} > \text{Zn}^{1+}\text{Im} > \text{Zn}^0\text{Im}$. Pour quantifier la nature des interactions intermoléculaires, le transfert de charge entre le groupe Imidazole (Im) et le zinc, l'analyse NBO (Natural Bond Orbital) [137] et des OM frontières, ont été réalisées en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau M05-2X/6-311++G (d,p). Les différents types d'interaction donneur-accepteur stabilisent ces complexes.

Figure 2.2 : Orbitales moléculaires frontières (iso surface de densité tracée pour 0,02 u.a)) des complexes Zn^qIm ($q=0, 1,2$) calculés au niveau M05-2X/6-311++G(d,p).

Complexes	Structure	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
$\text{Zn}^0\text{Im I}$						
$\text{Zn}^0\text{Im II}$						
Zn^{1+}Im						
Zn^{2+}Im						

Pour les complexes $\text{Zn}^0\text{Im I}$ et Zn^{1+}Im , la figure 2.2 montre que les orbitales HOMO résultent du recouvrement de l'orbitale atomique (OA) 4s de Zn et la paire libre de l'atome d'azote déprotoné de l'imidazole. La liaison dans le complexe $\text{Zn}^0\text{Im II}$ est due à l'interaction de l'orbitale atomique (OA) 4s de Zn avec l'orbitale moléculaire (OM) π^* de la molécule d'imidazole (Im). Pour les orbitales LUMO-LUMO+2, elles sont dues aux interactions soit entre la paire libre ou l'orbitale moléculaire (OM) π^* de la couche externe de la molécule d'imidazole et les orbitales atomiques (OA) 4p de Zn. Les orbitales atomiques (OA) 4s et 4p sont de nature Rydberg. Elles sont donc diffuses. Par conséquent, seules les bases étendues et les méthodes, qui prennent en compte ses effets, sont valables. Cela concorde bien avec les meilleurs résultats obtenus à l'aide de la base étendue aVTZ par rapport à ceux obtenus avec aVDZ.

La force de l'interaction donneur-accepteur entre l'orbitale occupée du donneur (ϕ_i) et l'orbitale inoccupée de l'accepteur (ϕ_j) peut être approchée par la théorie des perturbations au second ordre :

$$E_2 = \Delta E_{ij}^{(2)} = 2 \frac{\langle \phi_i | \hat{F} | \phi_j \rangle^2}{\epsilon_j - \epsilon_i}$$

où E_2 est l'énergie de stabilisation associée à la délocalisation $i \rightarrow j$, ϵ_i est l'énergie de l'orbitale occupée i , ϵ_j est l'énergie de l'orbitale vacante j , 2 est le nombre d'électrons occupant l'orbitale spatiale ϕ_i et $F_{ij} = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_j \rangle$ est l'élément hors-diagonal de la matrice de Fock. L'existence des interactions donneur-accepteur dans ces complexes peut être estimée à partir des valeurs de l'énergie perturbative au second-ordre (E_{ij}^2).

L'analyse NBO de tous les complexes est donnée dans le Tableau 2.4. Ce tableau montre que les interactions donneur-accepteur au sein de ces complexes incluent principalement les paires libres de l'azote non protoné (LP (1) N1) du groupe imidazole (Im) et le métal Zn avec un transfert de charge intramoléculaire vers le cycle aromatique du groupe imidazole (Im). Ces interactions sont traduites par les grandes valeurs de l'énergie de stabilisation ou de délocalisation (E_2) dans les deux complexes $\text{Zn}^0\text{Im I}$ et $\text{Zn}^0\text{Im II}$ de l'ordre de 2,26 et 0,35 kcal.mol⁻¹, respectivement). Cela révèle clairement que le transfert de charge dans le complexe $\text{Zn}^0\text{Im I}$ est plus favorable que dans le complexe $\text{Zn}^0\text{Im II}$. Ceci est dû au recouvrement orbitalaire parfait entre la paire libre de l'azote (N1) non protoné du groupe imidazole (Im) et

l'atome de zinc dans le complexe Zn^0Im I. Par contre dans le complexe Zn^0Im II, les interactions sont dues principalement à la dispersion (voir les Figures 2.1 pour la numérotation des atomes).

Tableau 2.4 : Principale délocalisation de charge des interactions dominantes (donneur-accepteur) dans les complexes $Zn^{q+}Im$ ($q=0, 1,2$) calculé au niveau M05-2X/6-311++G(d,p)^{a)}.

Complexes	$\emptyset_i - \emptyset_j$		E_2 kcal/mol	ΔE_{ij} u.a	F_{ij} u.a	Description de transfer de Charge
Zn^0Im I	LP(1) N1	LP*(7) Zn 1	2,26	0,59	0,033	Im $\rightarrow$ Zn
	LP(1) N5	BD*(2) C3 - C4	41,65	0,39	0,117	
	LP(1) N5	BD*(2) C2 - N1	64,65	0,37	0,139	Im $\rightarrow$ Im
	LP(1) N5	RY*(2) C4	3,99	1,12	0,067	Im $\rightarrow$ Im
Zn^0Im II	LP (1) N1	LP*(9) Zn 1	0,35	0,83	0,015	Im $\rightarrow$ Zn
	LP (1) N5	BD*(2) C2 -N10	63,27	0,37	0,138	Im $\rightarrow$ Im
	LP (1) N5	BD*(2) C3 - C4	42,50	0,38	0,1	Im $\rightarrow$ Im
	LP (1) N5	RY*(2) C4	3,98	1,13	0,067	
$Zn^{+1}Im$	LP (1)N1	LP*(6) Zn 1	1,41	0,37	0,034	Im $\rightarrow$ Zn
	LP (1)N1	BD*(2) C2 - N5	68,78	0,25	0,167	Im $\rightarrow$ Im
	LP (1)N1	BD*(2) C3 - C4	20,94	0,35	0,118	Im $\rightarrow$ Im
	LP (1) N1	RY*(4) C2	2,63	1,34	0,088	
$Zn^{+2}Im$	LP (1)N1	LP*(6) Zn 1	4,89	0,45	0,047	Im $\rightarrow$ Zn
	LP (1)N1	BD*(2) C2 - N5	87,70	0,33	0,152	Im $\rightarrow$ Im
	LP (1)N1	BD*(2) C3 - C4	30,67	0,42	0,108	Im $\rightarrow$ Im
	LP (1) N1	RY*(4) C2	5,32	1,28	0,083	

^{a)} l'énergie perturbative au second-ordre calculée, F_{ij} est l'élément hors-diagonal de la matrice de Fock (en u.a), BD* sont les orbitales de valence anti liantes, BD sont les orbitales de liaison bi-centriques, LP sont les orbitales des paires électroniques de valence et RY* sont les orbitales de couches de valence lointaine de Rydberg (voir la Figure 2.1, pour la numérotation des atomes). En outre, le transfert de charge intramoléculaire au sein du groupe imidazole (Im) stabilise ces complexes. Par exemple, la paire libre de l'atome d'azote protonée (LP (1) N5) interagit avec les

liaisons C-C et C-N de l'imidazole (Im) où le transfert de charge à travers la liaison C-N est plus prédominant que à travers la liaison C-C. Les valeurs de l'énergie de stabilisation (E_2) de Zn^0Im I et Zn^0Im II sont 65 (63) et 42 (43) kcal.mol⁻¹, respectivement. On observe aussi un transfert de charge plus important entre la paire libre de l'azote protoné (LP (1) N5) vers l'atome de carbone $RY^*(2) C_2$. Pour les complexes neutres, les valeurs de E_2 sont de l'ordre de 4 kcal.mol⁻¹, respectivement.

Pour le complexe $Zn^{1+}Im$, le transfert de charge se produit entre la paire libre de l'azote LP(1) N1 vers LP*(6) Zn1 où l'énergie de stabilisation (E_2) est 1,41 kcal.mol⁻¹ et entre LP(1) N1 vers $RY^*(C2)$ avec une énergie de 2,63 kcal.mol⁻¹. La délocalisation dans la structure $Zn^{2+}Im$ se traduit par donation de LP(1) N1 vers LP*(6) Zn1 et de LP(1) N1 vers $RY^*(C2)$ avec des énergies de stabilisation de l'ordre 4,89 kcal.mol⁻¹ et 5,64 kcal.mol⁻¹, respectivement.

Pour tous les complexes, un atome de carbone acide (C_2) est impliqué dans le transfert de charge considérant que la contribution dominante provient du carbone C_4 pour les espèces neutres. Cela révèle clairement que les voies de transfert de charge pour les systèmes neutres et chargés sont très différentes et qu'ils contribuent significativement de différentes façons pour la stabilisation des complexes. Ces valeurs sont en excellent accord avec les distances d'équilibre calculées et les énergies de liaison (BEs) discutées ci-dessus. Ces résultats sont aussi en excellent accord avec ceux déduits par Dopfer et ses collaborateurs [134] pour le complexe $Zn^{2+}Im$. Ces auteurs ont montré en effet que les interactions ligand-métal sont dominées par donation de type σ , tandis que les contributions de la donation de type π devraient être mineures.

III.4. Spectroscopie de vibration

Pour les modes de basse fréquence des complexes Zn^qIm ($q = 0, 1, 2$), le tableau 2.5 décrit leurs nombres d'ondes harmoniques, leurs attributions basées sur une analyse des modes normaux, et leurs intensités IR. Ces modes sont liés aux vibrations van der Waals au sein de ces complexes. Nous avons considéré donc trois modes intermonomer: l'élongation, la déformation et les oscillations hors du plan. Ces valeurs une fois mesurées représentent un test critique des méthodes théoriques utilisées et consacrées à la description des complexes organométalliques faiblement liés.

Tableau 2.5 : Attribution et nombre d'onde harmonique (ω_i , en cm^{-1}) des modes van der Waals intermonomère pour les complexes Zn^{q+}Im ($q = 0, 1, 2$). Nous donnons leur intensités IR (en, km / mol). Ces valeurs ont été calculées aux niveaux M05-2X/6-311++G(d,p).

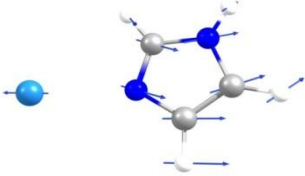
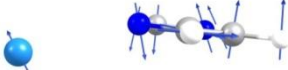
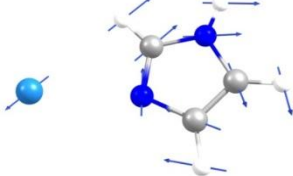
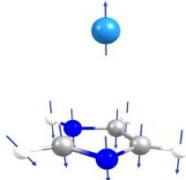
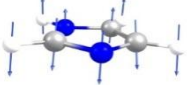
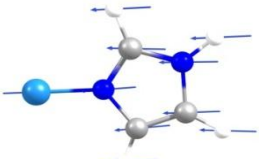
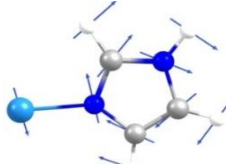
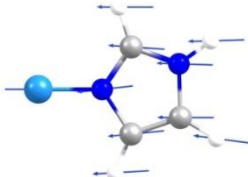
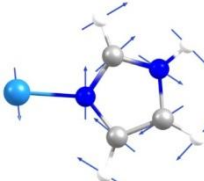
Complexes	attribution	élongation		déformation		mode d'oscillation	
		V_{calc}	I	V_{calc}	I	V_{calc}	I
$\text{Zn}^0\text{Im I}$	V_{ZnN}	 41	5	 14	4,5	 47	5,3
$\text{Zn}^0\text{Im II}$	$V_{\text{Zn}-\pi}$	 63	1	 73	11	 85	3,0
Zn^{+1}Im	$V_{\text{N}-\text{Zn}^{1+}}$	 251	24	 120	3,7	 141	0,5
Zn^{+2}Im	$V_{\text{N}-\text{Zn}^{2+}}$	 347	11	 127	17,6	 197	8,5

Tableau 2.6: Fréquences de vibration d'élongation calculées (scaled ,Scale factor is 0.9417) et la complexation induite des shifts pour les complexes $Zn^{q+}Im$ ($q = 0, 1, 2$) calculée au niveau M05-2X/6-311++G(d,p), Nous donnons également les intensités IR des bandes (I, km/mol).

	attribution	V_{calc} (cm^{-1})	I	Shift (cm^{-1})		attribution	V_{calc} (cm^{-1})	I	Shift (cm^{-1})
Im	V_{NH}	3518	99	$3518 V_{exp}^{(a)}$	Im	V_{C2H}	3103	2	$3110 V_{exp}$
Zn^0Im I	V_{ZnN}	38	5		Zn^0Im II	V_{ZnN}	59	1	
	V_{NH}	3516	97	-2		V_{NH}	3518	91	0
	V_{C2H}	3093	0,5	-10		V_{C2H}	3098	0,5	-5
$Zn^{1+}Im$	V_{ZnN}	236	24		$Zn^{2+}Im$	V_{ZnN}	327	10	
	V_{NH}	3465	213	-53		V_{NH}	3391	365	-127
	V_{C2H}	3112	22	9		V_{C2H}	3104	58	1

^{a)}M, Y, Choi and R, E, Miller, J, Phys, Chem, A 2006, **110**, 9344. Ref. [138].

Le calcul des fréquences de la vibration d'élongation, les intensités et les déplacements respectifs de l'imidazole (Im) et des complexes Zn^{q+}Im sont donnée dans le tableau 6.2. Les fréquences ν_{NH} et ν_{C2H} calculées pour la molécule d'imidazole sont 3518 et 3103 cm^{-1} respectivement. Ces valeurs sont proches des valeurs expérimentales correspondantes données. Les déplacements induits par complexation ont été calculés pour les fréquences de vibration d'élongation asymétrique (ν_{as}) et symétrique (ν_{ss}) de la liaison N-H et C-H de la molécule d'imidazole (Im) isolée. Lors de la complexation, les fréquences (ν_{C2H}) de $\text{Zn}^0\text{Im I}$ et $\text{Zn}^0\text{Im II}$ sont décalés vers le rouge ainsi que (ν_{NH}) dans le complexe $\text{Zn}^0\text{Im I}$. Par contre, (ν_{NH}) reste presque inchangée dans le complexe $\text{Zn}^0\text{Im II}$. Pour les espèces ioniques, les valeurs calculées décalées vers le rouge sont relativement importantes. Pour les formes ioniques Zn^{1+}Im et Zn^{2+}Im , les ν_{NH} sont abaissées par 53 et 127 cm^{-1} , respectivement. En général, les fréquences (ν_{C2H}) calculées sont décalées vers le bleu dans la plupart des complexes Zn^{q+}Im . Les effets sur les intensités des bandes d'élongations C-H sont moins prononcés.

IV. Conclusions

La structure, la stabilité et la spectroscopie des complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$) ont été traitées en utilisant différentes fonctionnelles avec ou sans inclusion de la correction de dispersion de Grimme (D3). D'autres calculs ont été effectués aux niveaux Möller Plesset (R)MP2, SCS-MP2, (R)CCSD(T), (R)MP2-F12 et la nouvelle technique explicitement corrélée clusters couplés CCSD(T)-F12, pour évaluer les performances de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour le traitement des composés organométalliques de grande taille. Notre étude établit la capacité et la fiabilité de la fonctionnelle M05-2X(+D3) pour la description précise des interactions covalentes et non-covalentes entre Zn^{q+} et Im car elle donne des résultats en excellent accord avec ceux issus des méthodes ab initio hautement corrélées. Les fonctionnelles PBE0 et M11 peuvent être utilisées aussi pour les applications.

Ce travail fournit des informations précieuses sur le rôle de transfert de charge et les interactions van der Waals dans les complexes Zn^{q+}Im . Ceci est important pour la compréhension des activités biologiques, environnementales et chimiques où ces entités interviennent. Nous montrons que ces effets peuvent être mesurés en utilisant les spectroscopies infrarouges lointain.

En perspective, notre travail donne quelques aperçus pour prévoir de nouveaux complexes de transfert de charge. Cela peut être utile pour la compréhension de diverses applications comme celles récemment soulignées par Terenzi et al [139]. De plus, nos résultats peuvent être utilisés pour la détermination des champs de force précis pour les métalloprotéines [140] ou les ZIFs.

Bibliographie Chapitre II :

- [80] J. T. Edsall, G. Felsenfeld, D. W. S. Goodman and F. R. N. Gurd. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3054 (1954).
- [81] J. E. Bauman Jr. and J. C. Wang, *Inorg. Chem.* **3**, 368 (1964).
- [82] I. Tabushi and Y. Kuroda. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4580 (1984).
- [83] I. Török, P. Surdy, A. Rockenbauer, L. Korecz Jr, G. J. Anthony, A. Koolhaas and T. Gajda, *J. Inorg. Biochem.* **7**, 71 (1998).
- [84] D. W. Appleton and B. Sarkar, *Bioinorg Chem.* **7**, 211 (1977).
- [85] B. L. Vallee and D. S. Auld, *Proc. Matrix Metalloproteinase Conf.* **7**, 5-19 (1992).
- [86] G. Parkin, *Chem. Rev.* **104**, 699 (2004).
- [87] A. Dołęga, A. Farmas, K. Baranowska and A. Herman, *Inorg. Chem. Comm.* **12**, 823 (2009).
- [88] K. A. McCall, C. Huang and C. A. Fierke, *J. Nutr.* **130**, 1437S (2000).
- [89] R. J. Sundberg and B. Martin. *Chem. Rev.* **74**, 471 (1974).
- [90] A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, *Metalloproteins*; John Wiley and Sons, New York (2001).
- [91] V. Hakkim and V. Subramanian, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 7952 (2010).
- [92] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **103**, 10186 (2006).
- [93] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, **319**, 939 (2008).
- [94] B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, **207**, 453 (2007).
- [95] B. Liu and B. Smit, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8515 (2010).
- [96] H-C. Guo, F. Shi, Z. Ma and X. Liu, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12158 (2010).
- [97] A. Sirjoosingh, S. Alavi and T. K. Woo, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2171 (2010).
- [98] J. Liu, S. Keskin, D. S. Sholl and K. K. Jhonson, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 12560 (2011).
- [99] B. Zheng, M. Sant, P. Demontis and G. B. Suffritti, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 933 (2012).
- [100] Y. Houndonougbo, C. Signer, N. He, M. Morris, H. Furukawa, K. G. Ray, D. L. Olmsted, M. Asta, B. B. Laird and O. M. Yaghi, *O. M. J. Phys. Chem. C*, **117**, 10326 (2013).
- [101] M. Prakash, N. Sakhavand and R. Shahsavari, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 24407 (2013).
- [102] (a) E. Pantatosaki, G. Megariotis, A.-K. Pusch, C. Chmelik, F. Stallmach and G. K. Papadopoulos, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 201 (2012); (b) E. Pantatosaki, H. Jobic, D. I. Kolokolov, S. Karmakar, R. Biniwale and G. K. Papadopoulos, *J. Chem. Phys.*, **138**, 034706 (2013).

- [103] (a) C. Møller and M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934); (b) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov and J. A. Pople, J Chem Phys. **110**, 4703 (1999); (c) P. J. Knowles, J. S. Andrews, R. D. Amos, N. C. Handy, J. A. Pople, Chem. Phys. Lett. **130**, 186 (1991).
- [104] M. Prakash, V. Subramanian and S. R. Gadre, J. Phys. Chem. A, **113**, 12260 (2009); M. Prakash and V. Subramanian, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 21479 (2011).
- [105] J.-P. Piquemal, A. Marquez, O. Parisel and C. Giessner-Prettre, J. Comput. Chem. **26**, 1052 (2005).
- [106] V. M. Rayon, H. Valdes, N. Diaz and D. Suarez, J. Chem. Theory Comput. **4**, 243 (2008).
- [107] W. Y. Jiang, N. J. DeYonker, J. J. Deternan and A. K. Wilson, J. Phys. Chem. A, **116**, 870 (2012).
- [108] S. M. Tekarli, M. L. Drummond, T. G. Williams, T. R. Cundari and A. K. Wilson, J. Phys. Chem. A, **113**, 8607 (2009).
- [109] R. Cini, J. Biomol. Struct. Dyn. **16**, 1225 (1999); J. E. Yazal and Y. P. Pang, J. Phys. Chem. B, **103**, 8773 (1999) ; M. Smieško and M. Remko, J. Biomol. Struct. Dyn. **20**, 759 (2003).
- [110] J. E. Yazal, R. R. Roe and Y. P. Pang, J. Phys. Chem. B, **104**, 6662 (2000).
- [111] M. Smiesko and M. Remko, Chem. Pap. **59**, 310 (2005).
- [112] (a) J. Sponer, K. E. Riley and P. Hobza, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 2595 (2008); (b) M. Prakash, K. Gopalsamy and V. Subramanian, J. Phys. Chem. A, **113**, 13845 (2009); (c) S. Kumar, P. Biswas, I. Kaul and A. Das, J. Phys. Chem. A, **115**, 7461 (2011).
- [113] (a) M. Prakash, K. Gopalsamy and V. Subramanian, J. Chem. Phys. **135**, 214308 (2011); (b) M. Prakash, K. Mathivon, D. M. Benoit, G. Chambaud and M. Hochlaf. Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 12503 (2014).
- [114] (a) Y. Zhao and D. G. Truhlar, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 2701 (2005); (b) Y. Zhao, N. E. Schultz and D. G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput. **2**, 364 (2006); (c) Y. Zhao and D. G. Truhlar, Theor. Chem. Acc. **120**, 215 (2008). (d) R. Peverati and D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. Lett. **2**, 2810 (2011).
- [115] J. P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke, J. Chem. Phys. **105**, 9982 (1996).
- [116] C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. **110**, 6158 (1999).
- [117] (a) S. Grimme, J. Chem. Phys. **124**, 034108 (2006); (b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010); (c) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).
- [118] M. J. Frisch, et al., Gaussian 09 (Revision D.01), Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2013).

- [119] (a) M. H. Gordon, J. A. Pople and M. J. Frisch, Chem. Phys. Lett.**153**, 503 (**1988**); (b) M. H. Gordon and T. H. Gordon, Chem. Phys. Lett. **220**,122 (**1994**); (c) G. Knizia and H.-J. Werner J. Chem. Phys. **128**, 154103 (**2008**).
- [120] S. Grimme, J. Chem. Phys. **118**, 9095 (**2003**).
- [121] (a) C. Hampel, K. Peterson and H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. **190**, 1 (**1992**) and references therein; (b) M. J. O. Deegan and P. J. Knowles, Chem. Phys. Lett.**227**, 321 (**1994**); (c) P. J. Knowles, C. Hampel and H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **99**, 5219 (**1993**); (d) Erratum: J. Chem. Phys. **112**, 3106 (**2000**); (e) J. D. Watts, J. Gauss and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **98**, 8718 (**1993**).
- [122] H. -J. Werner, T. B. Adler and G. Knizia, J. Chem. Phys.**126**, 164102 (**2007**).
- [123] (a) T. B. Adler, F. R. Manby and H. -J. Werner, J. Chem. Phys. **130**, 054106 (**2009**); (b) T. B. Adler and H. -J. Werner, J. Chem. Phys.**130**, 241101 (**2009**); (c) G. Knizia, T. B. Adler and H.-J. Werner, J. Chem. Phys.**130**, 054104 (**2009**); (d) T. B. Adler, G. Knizia and H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **127**, 221106 (**2007**); (e) G. Knizia and H.-J. Werner, J. Chem. Phys.**128**, 154103 (**2008**).
- [124] (a) T. H. Dunning, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (**1989**); (b) R. A. Kendall, T. H. Dunning and R. J. Harrison, J. Chem. Phys. **96**, 6796 (**1992**); (c) A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson and T. H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys.**110**, 7667 (**1999**).
- [125] K. A. Peterson and C. Puzzarini, Theor. Chem. Acc. **114**, 283 (**2005**).
- [126] J. G. Hill and K. A. Peterson, J. Chem. Theory Comput. **8**, 581 (**2012**).
- [127] D. H. Bross, J. G. Hill, H.-J. Werner and K. A. Peterson, J. Chem. Phys., 2013, 139, 094302.
- [128] H. J. Werner, et al Molpro 2012.1 a package of ab initio programs (**2012**).
- [129] (a) G. Knizia, T. B. Adler and H. Werner, J. Chem. Phys.**130**, 054104 (**2009**); (b) F. Lique, J. Kłos and M. Hochlaf, Phys. Chem. Chem. Phys.**12**, 15672 (**2010**); (c) P. Halvick, T. Stoecklin, F. Lique and M. Hochlaf, J. Chem. Phys.**135**, 044312 (**2011**); (d) Y. Ajili, K. Hammami, N. E. Jaidane, M. Lanza, Y. N. Kalugina, F. Lique and M. Hochlaf, Phys. Chem. Chem. Phys.**15**, 10062 (**2013**); (e) O. Yazidi and M. Hochlaf, Phys. Chem. Chem. Phys.**15**, 10158 (**2013**); (f) K. Mathivon, R. Linguerré and M. Hochlaf, J. Chem. Phys. **139**, 164306 (**2013**).
- [130] M. Prakash, G. Chambaud, M. Mogren Al-Mogren and M. Hochlaf, J. Mol. Mod., **20**, 2534 (**2014**).
- [131] D. Schluns, K. Klahr, C. Muck-Lichtenfeld, L. Visscherb and J. Neugebauer, Phys. Chem. Chem. Phys., **10**, 1039 (**2015**).
- [132] S. F. Boys and F. Bernardi, Mol. Phys. **19**, 553 (**1970**).

- [133] W. K. Allen, D. Leung, B. Ryan, R. Julian and W. H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **110**, 6298 (1999).
- [134] A. Lagutschenkov, U. J. Lorenz and O. Dopfer, *Int. J. Mass Spectrometry*, **308**, 316 (2011).
- [135] Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 5121 (2006).
- [136] (a) S. Kumar, V. Pande and A. Das, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 1368 (2012); (b) S. K. Singh, S. Kumar and A. Das, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 8819 (2014).
- [137] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. A. Carpenter and F. Weinhold, NBO Version 3.1.
- [138] M. Y. Choi and R. E. Miller, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 9344 (2006).
- [139] A. Terenzi, A. Lauria, A. M. Almerico and G. Barone, *Dalton transactions*, **44**, 3527 (2014).
- [140] R. M.-Adasme, K. Sadeghian, D. Sundholm and C. Ochsenfeld, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 13106 (2014).

CHAPITRE III

Etude systématique des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$
(où $q = 0, 1, 2$; $n = 1 - 4$)

I. Introduction

Les complexes entre l'atome de zinc et la molécule d'imidazole, $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q = 0, 1, 2$; $n = 1 - 4$) jouent un rôle très important en chimie, en biologie, en environnement et en industrie [141-144]. Par exemple les structures de type zéolite-imidazole (Zeolitic-Imidazolate Frameworks ou ZIFs) sont composées de molécules organiques liées entre elles par des ions métalliques bivalents M^{2+} (e.g. $\text{M}^{2+}=\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$). Les ZIFs sont généralement des structures cristallines poreuses formées par la répétition de ces unités structurales tétraédriques [145-147]. Ceci permet de laisser entrer les molécules de gaz dans la structure. Les caractéristiques de ces matériaux sont utiles pour des applications dans les domaines du stockage, la séparation et la séquestration du CO_2 [145-147], principalement en raison de leurs stabilités chimiques et thermiques exceptionnelles. Plusieurs études expérimentales [212] et théoriques ont démontrés la capacité des structures de type zéolites (zeolitic-imidazolate-frameworks ou ZIFs) à capturer le CO_2 .

Les techniques de modélisation moléculaire ont joué un rôle important pour prédire de manière fiable la structure, la stabilité et les diverses propriétés d'adsorption et de séparation de matériaux ZIFs.

Dans les milieux biologiques, les complexes entre Zn et la molécule d'imidazole constituent la partie principale des sites actifs de certains métalloenzymes. En effet, les complexes entre les ions Zn et des entités imidazole (Im) sont impliqués dans de nombreux processus physiologiques fondamentaux comme la respiration, la photosynthèse, ou encore le contrôle de l'équilibre acido-basique chez les organismes vivants [148-149]. Dans l'enzyme de conversion, la thermolysine (figure 3.1), les hydrolases et l'anhydrase carbonique (figure 3.2) [150-153], le cation Zn^{2+} et la molécule d'imidazole sont fortement impliqués dans l'activité catalytique de ces enzymes [154-155].

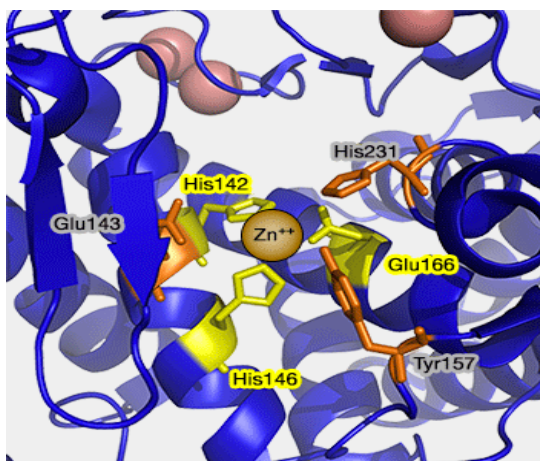


Figure 3.1 : La thermolysine [213]



Figure 3.2 : L'anhydrase carbonique [214]

En générale, les propriétés des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ne sont pas bien connues. L'étude de la structure et de la liaison au sein des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ est importante pour bien comprendre leurs rôles au niveau microscopique dans les enzymes et au sein des ZIFs. Par ailleurs, la caractérisation de l'interaction au sein des complexes ZnIm est cruciale pour contrôler et moduler la capacité potentielle des ZIFs dans la capture et la séquestration des gaz et l'activité des métalloenzymes. De telles études sont rares. Nous pouvons citer, par exemple, la combinaison de l'étude théorique par la méthode DFT et l'étude de la dissociation induite par collision avec un gaz inerte Xe au moyen d'un nouveau spectromètre de masse en tandem à faisceaux d'ions guidés des complexes Cu^+Im_n ($n = 1, 2, 3$) par Rannulu and Rodgers [156]. En 2000, Peschke et al.[157] ont calculé les énergies de liaison (BEs) des complexes $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_n$ ($n = 1, 2, 3$) avec la fonctionnelle B3LYP/6-311++G(d,p). Les structures optimisées et les énergies ont été utilisées pour comprendre la structure native de l'anhydrase carbonique du complexe Zn-histidine. En 2011, Dopfer et ses collaborateurs [158] ont effectué une analyse structurale et vibrationnelle des clusters $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_n$ avec $n=1-4$ au niveau B3LYP en utilisant les bases suivantes : cc-pVDZ et aug-cc-pVTZ. Leurs résultats de chimie quantique ont été utilisés pour attribuer le spectre IR des complexes $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_n$ en phase gazeuse. Fait intéressant, ils ont montré que le cation Zn^{2+} est coordonné avec quatre ligands imidazoles (Im) dans les deux phases liquide et gazeuse. Ils ont également montré que la liaison au sein du complexe $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_4$ est due au transfert de charge de type σ alors que les interactions de type π ont des contributions mineures. Pour le complexe Zn^{2+}Im , Piquemal et al.[159] ont déterminé une énergie d'interaction intermoléculaire en utilisant la base DZVP2, la méthode MP2 et les fonctionnelles PW91, B3PW91, BLYP, et

B3LYP de la DFT. Leurs résultats ont été confirmés ensuite par Rayon et coll.[160] en utilisant des méthodes de calculs ab initio. Dans le chapitre précédent, nous avons traité la structure des complexes Zn^{q+}Im ($q = 0, 1, 2$) et leur liaison en utilisant les différentes méthodes ab initio (MP2, SCSMP2 [161], (R)CCSD(T) [162-166], (R)MP2-F12 [167], (R)CCSD(T)-F12 [168-172]) et les fonctionnelles (PBE) [173], PBE0 [174], M05-2X [175-177], et M11 [178]). Nous avons élucidé le rôle du transfert de charge et des interactions de van der Waals (vdWs) au sein de ces complexes et leur compétition [179]. Néanmoins, il n'existe pas d'études traitant les complexes Zn^0Im_n ($n > 1$) ou les clusters Zn^+Im_n ($n > 1$). Dans cette partie, nous procédons à une étude systématique des clusters $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q = 0, 1, 2$; $n = 1 - 4$) où l'atome de zinc est lié avec deux, trois, ou quatre molécules d'imidazole. Cela devrait donner un aperçu sur le rôle de la charge métallique lors du remplissage séquentiel de la première couche de coordination par les ligands imidazoles (Im) et sur les contributions d'induction, électrostatique, d'échange et de dispersion au sein des clusters $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$. Ces résultats sont transposables sur les ZIFs et les Zn-enzymes.

II. Détails des calculs

Les ligands organiques contenant de l'azote lié directement au cation Zn^{2+} ont été traités en utilisant différentes fonctionnelles de la DFT [180-183]. Selon ces travaux, plusieurs fonctionnelles de la DFT échouent dans la prédiction précise des propriétés thermochimiques et structurales des complexes contenant des métaux de transition 3d [184]. Cela est dû à la difficulté de la description simultanée et précise des liaisons covalentes [185] et non-covalentes [186-187] au sein de ces espèces organométalliques. Dans nos études récentes présentées dans le chapitre précédent des complexes Zn^{q+}Im ($q = 0, 1, 2$) utilisant les différentes bases, méthodes post-Hartree-Fock et les fonctionnelles de la DFT [179], nous avons établi la capacité et la fiabilité des fonctionnelles PBE0 et M05-2X, associées à la base 6-311++G(d,p) [188] pour la description précise et simultanée des propriétés des complexes organométalliques. En effet, nous avons montré que ces deux fonctionnelles conduisent à des résultats proches de ceux issus des méthodes ab initio hautement corrélées, alors que le coût des calculs est fortement réduit. Elles peuvent donc être appliquées pour prédire avec une bonne précision la structure et le spectre de composés organométalliques avec une grande réduction du coût de calcul. Dans cette partie, nous avons utilisé les fonctionnelles PBE0 et M05-2X pour déterminer les structures d'équilibre optimisées des clusters $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q = 0, 1, 2$; $n = 1-4$) et Im_n ($n = 2-4$). Nous avons examiné aussi la

nature de la liaison chimique (covalente, transfert de charge et van der Waals (vdWs). Nous avons déduit les énergies de liaison avec et sans inclusion de la correction de dispersion de Grimme [189-190] (DFT-D3) pour mettre en évidence le rôle de la dispersion dans la stabilité des clusters $Zn^{q+}Im_n$ ($q = 0, 1, 2$; $n=1-4$) et Im_n ($n=2-4$). Tous les calculs électroniques ont été réalisés avec les programmes GAUSSIAN09 et (G09-D, 01) [191].

En plus des structures d'équilibres, les énergies de liaison (BEs) des complexes ont été calculées en utilisant l'approche supermolécule corrigée de l'erreur due à la superposition des bases (basis set superposition error ou BSSE) en utilisant la méthode de contreponds (CP) de Boys et Bernardi [192]:

$$BE = \left(E_{\text{Complex}} - \sum_{i=1}^n E_i \right)$$

où E_{complex} est l'énergie totale du complexe, E_i est l'énergie du monomère et n est le nombre total des monomères dans le cluster.

Lorsque le proton (H^+) est transféré du $ZnIm_{n-1}$ vers la molécule d'imidazole (Im) adjacente, nous considérons l'équation suivante pour prédire les énergies de liaison (BEs) :

$$BE = \left(E_{\text{Complex}} - \left[E(Zn^{q+}) + E(Im) + E(ImH^+) + E(Im^d) \right] \right)$$

où E_{Complex} est l'énergie totale du complexe, $E(Zn^{q+})$ est l'énergie du cation Zn^{q+} , $E(Im)$, $E(ImH^+)$ et $E(Im^d)$ sont les énergies des monomères Im, Imidazole protoné (ImH^+) et Imidazole déprotoné (Im^d), respectivement.

Nous avons considéré différents états de charges et de multiplicités de spin pour les complexes $Zn^{q+}Im_n$. Ils correspondent à un état singulet pour les complexes neutres et dicationiques et un état doublet pour les simplement chargés. Pour l'imidazole (Im) protoné et déprotoné, nous les avons pris dans leurs états singlet. Finalement, nous avons effectué une analyse orbitale (NBO : Natural Bond Orbital) en utilisant le code NBO6 [193] pour quantifier la nature des interactions intermoléculaires et le transfert de charge entre l'atome de zinc et la molécule d'imidazole.

III. Structures d'équilibre optimisées, énergies de liaison, stabilité relative

Les structures d'équilibre optimisées des complexes Im_n ($n=2, 3, 4$) et $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q=0, 1, 2$; $n=2, 3, 4$) aux niveaux M05-2X/6-311++G(d,p) et PBE0/6-311++G(d,p) sont représentées dans les Figures 3.3-3.6 et les Tableaux 3.2, 3.4 et 3.7. Nous donnons la totalité des énergies totales et des paramètres géométriques en coordonnées cartésiennes au niveau M05-2X/6-311++G(d,p) en annexe [2]. Nos calculs montrent que la molécule d'imidazole isolée possède une structure d'équilibre proche de celle de l'imidazole dans les complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$). Par conséquent, nous nous sommes concentrés sur la discussion des paramètres géométriques entre l'atome de zinc et la molécule d'imidazole (Im). Pour les complexes Zn^{q+}Im , nous nous référons à nos travaux récents traitant ces espèces [179] et présentés dans le chapitre précédent. Les énergies de liaison (BEs) corrigées de la BSSE des complexes Im_n ($n=2, 3, 4$) et $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q=0, 1, 2$; $n=2, 3, 4$) sont données dans les tableaux 3.1, 3.3, 3.5 et 3.8. Ces énergies de liaison ont été calculées avec les fonctionnelles M05-2X/6-311++G(d,p) et PBE0/6-311++G(d,p) avec ou sans inclusion de la correction de dispersion (DFT+D3). Nous avons également inclus la correction de l'énergie du point zéro (ZPE) pour les énergies de liaison (BEs) obtenues par la fonctionnelles M05-2X+D3. Comme remarqué dans le chapitre précédent, la fonctionnelle PBE0+D3 conduit à des énergies de liaison (BEs) plus grandes de 2-4 kcal.mol⁻¹ que celles issues de la fonctionnelle PBE0. Alors que l'effet de la correction D3 sur les énergies de liaison obtenues avec la fonctionnelle M05-2X est moindre parce que les énergies de liaison issues de la fonctionnelle M05-2X+D3 diffèrent de moins de 1 kcal.mol⁻¹ de celles de la fonctionnelle M05-2X.

Pour les espèces neutres [179], on trouve que les distances intermonomères et les énergies de liaison prédites en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec inclusion de la correction de dispersion de Grimme (DFT-D3) sont significativement plus grandes que les valeurs respectives obtenues uniquement avec la DFT sans inclusion de cette correction. Ceci est dû à la forte contribution des interactions van der Waals (VDWS) au sein de ces espèces. En particulier, le caractère hautement dispersif de la structure Zn^0Im_2 est affecté par la correction D3. Par ailleurs, l'incorporation de la correction ZPE ne change pas l'ordre relatif des énergies de liaison des isomères. Dans la suite, nous allons citer les énergies de liaison obtenues par la fonctionnelle M05-2X+D3 (avec ZPE).

Figure 3.3 : Géométries d'équilibre optimisées des complexes Im_n ($n = 2, 3, 4$). En rouge nous donnons les distances (en Å) des liaisons hydrogène.

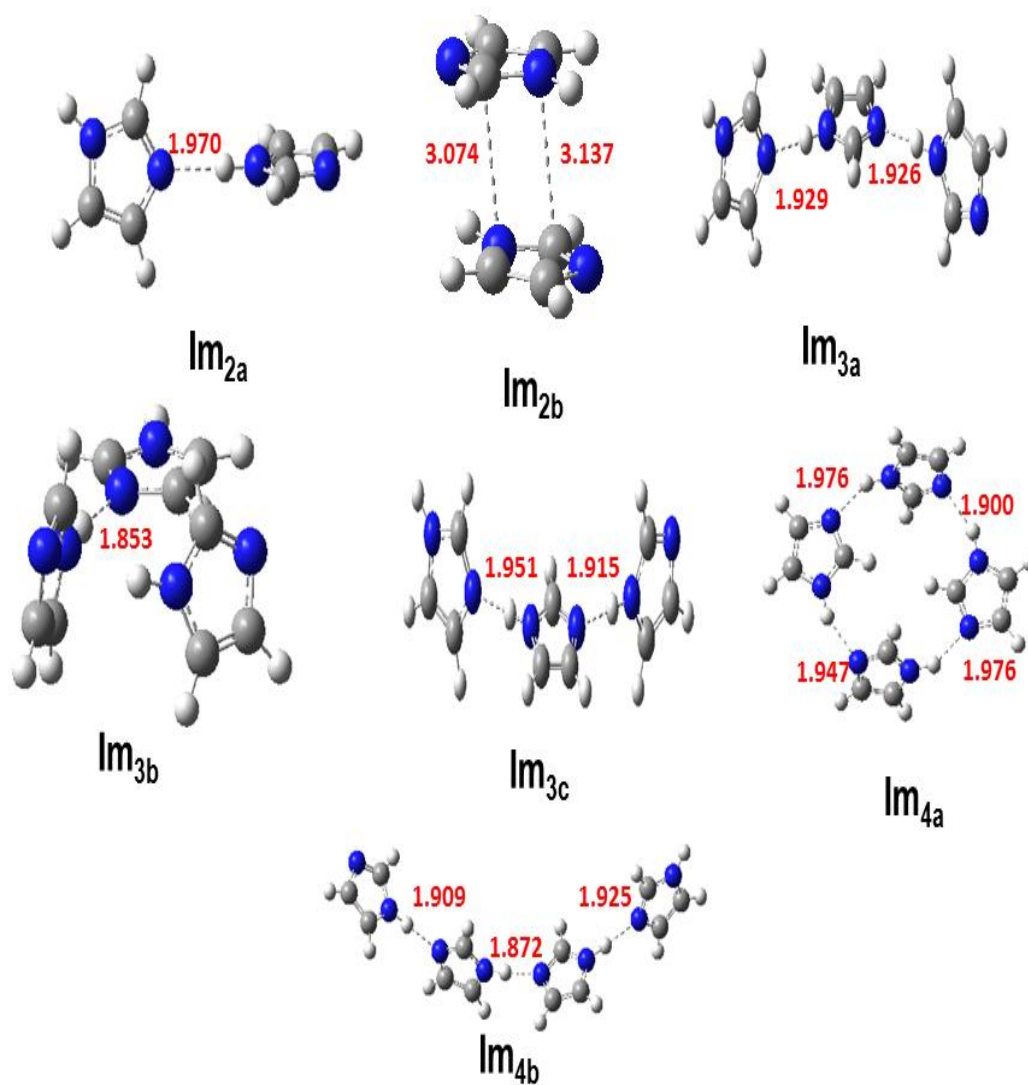


Tableau 3.1 : Energies de liaison (BEs, kcal.mol⁻¹) des complexes Im_n (n = 2, 3, 4) calculées en utilisant différentes fonctionnelles de la DFT^a. Ces BEs sont corrigées de la BSSE. Nous avons utilisé la base 6-311++G(d,p) pour ces calculs.

Im _n	PBE0	PBE0+D3	M05-2X	M05-2X+D3	M052X+D3 (avec ZPE)	anciens travaux
Im_n						
Im_{2a}	-9,62	-10,87	-9,38	-9,84	-8,94	-9,98 ^{b)}
Im_{2b}	-	-	-6,93	-7,64	-6,62	-8,10 ^{b)}
Im_{3a}	-20,46	-23,61	-20,23	-21,13	-19,34	
Im_{3b}	-15,63	-18,61	-17,66	-18,14	-15,99	
Im_{3c}	-11,92	-13,29	-11,39	-11,88	-10,15	
Im_{4a}	-23,23	-27,08	-23,56	-24,77	-21,50	
Im_{4b}	-12,78	-14,16	-12,13	-12,62	-9,78	

^{a)} D3 est la correction de dispersion de Grimme incluse avec les méthodes DFT.

^{b)} CCSD(T)/CBS. Ref. [195].

Pour les dimères Im₂, nous avons trouvé deux formes stables (notées Im_{2a} et Im_{2b}). Le tableau 3.1 montre que le dimère Im_{2a} est plus stable que le dimère Im_{2b}. Dans l'isomère Im_{2a}, la liaison est due à une liaison hydrogène entre la liaison N-H d'une entité et l'atome de l'azote non protoné de l'autre cycle imidazole. Le dimère Im_{2b} a la structure du ferrocène. Les structures Im_{2a} et Im_{2b} ont été déjà identifiées précédemment par Choi et Miller [194] qui ont combiné des études théoriques et des études par spectroscopie infrarouge IR. Les calculs CCSD(T)/CBS et SAPT par Karthikeyan et Nagase [195] ont confirmé leur existence aussi.

Pour les dimères Im_{2a} et Im_{2b}, les énergies de liaison (BEs) calculées avec la fonctionnelle M05-2X+D3/6-311++G(d,p) sont proches de celles obtenues par la méthode CCSD(T)/CBS. Comme discuté précédemment, ceci valide l'utilisation de la fonctionnelle M05-2X+D3/6-311++G(d,p) pour décrire les complexes faiblement liés.

Pour le trimère Im_3 , trois structures ont été identifiées: Im_{3a} , Im_{3b} et Im_{3c} . Elles sont des clusters de type chaîne où les molécules d'imidazole sont reliées par des liaisons hydrogène comme celles pour les dimères. Le dimère Im_{3a} correspond à la forme la plus stable avec une énergie de liaison (BE) d'environ $-19,3 \text{ kcal. mol}^{-1}$ suivie par Im_{3b} à $\sim -16,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et Im_{3c} à $\sim -10,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Les trimères Im_{3a} et Im_{3c} ont déjà été caractérisés au niveau B3LYP/6-311+G* par Yan et al.[196]. Les deux liaisons hydrogène au sein des espèces Im_3 , la réduction des effets stériques, les interactions dipôle–dipôle et la maximisation de recouvrements des orbitales moléculaires dans le trimère Im_{3a} sont en faveur de sa stabilisation. Par contre le dimère Im_{3c} est stabilisé uniquement par des liaisons hydrogène.

Pour le tétramère Im_4 , nous avons caractérisé deux isomères : l'un cyclique plan (Im_{4a}) et l'autre de type chaîne (Im_{4b}). Le tétramère Im_{4a} est le plus stable par ce qu'il présente quatre liaisons hydrogène et une grande délocalisation électronique sur tous les hétérocycles tandis que le tétramère Im_{4b} possède seulement trois liaisons hydrogènes.

Les structures d'équilibre optimisées des molécules d'imidazole isolées Im_n ($n= 2, 3, 4$) ont été liées à un atome de zinc afin de former une configuration analogue à l'environnement des ZIFs. Le but était de construire la structure dans son ensemble en optimisant des parties de plus en plus importantes, en utilisant des résultats précédents pour simplifier la résolution et réduire les temps de calcul. Nous avons calculé les fréquences des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q=0, 1, 2$; $n=2, 3, 4$) (voir Annexe [2]) afin de vérifier leur nature (minimum où état de transition). Ces fréquences n'étant pas imaginaires, ces structures sont donc des minima. Par la suite on a décidé de se concentrer sur leurs études. Ce type de structure présente des avantages pour piéger le CO_2 , mais ne peut pas être utilisé tel quel, car il serait difficile de la produire et de la stabiliser sans un support. Ensuite, nous étudierons l'importance des différentes interactions covalentes et non-covalentes entre les clusters $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ (où $q=0, 1, 2$; $n=1-4$). Enfin, nous déterminerons les transferts de charge à travers ces interactions pour mieux comprendre la formation de ces complexes. Les figures 3.3-3.6 montrent les géométries possibles pour l'atome de zinc associé à deux, trois et quatre molécules d'imidazole.

Figure 3.4 : Géométries d'équilibre optimisées des complexes Zn^qIm_2 ($q = 0, 1, 2$) et la définition des paramètres donnés dans le Tableau 3.2. Les chiffres en rouge correspondent aux charges sur l'atome de zinc et les atomes d'azote N.

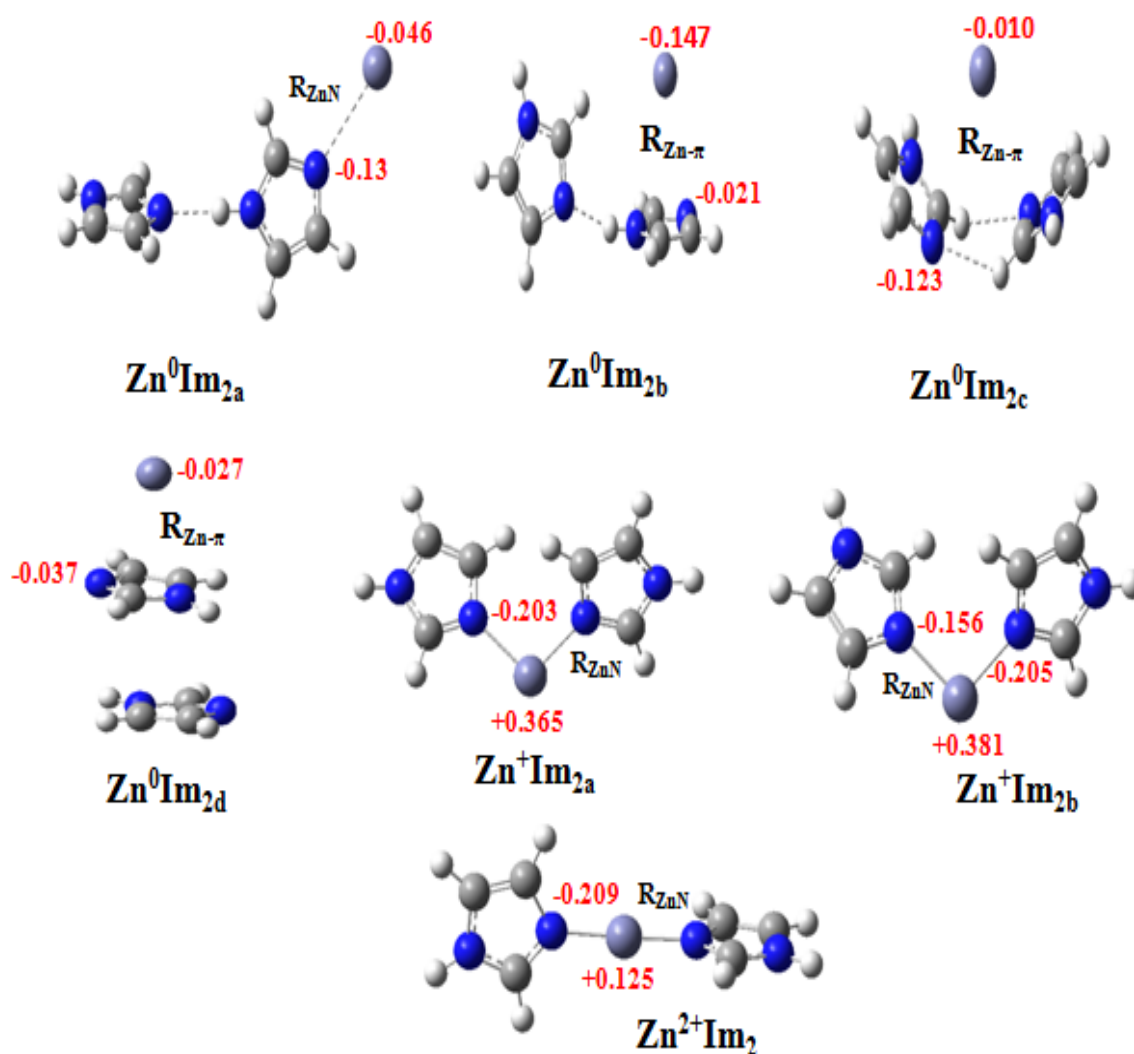


Tableau 3.2: Paramètres géométriques principaux des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q = 0, 1, 2$; $n = 1-2$) calculés avec les fonctionnelles PBE0/6-311++G(d,p) et M05-2X / 6-311++G(d,p). Les distances sont en Å.

		PBE0 / 6-311++G(d,p)	M05-2X / 6-311++G(d,p)
Zn^{q+}Im			
$\text{Zn}^0\text{Im I}^{\text{a)}$	$R_{\text{Zn-N}}$	3,091	3,198
$\text{Zn}^0\text{Im II}^{\text{a)}$	$R_{\text{Zn-}\pi}$	2,896	2,755
Zn^+Im	$R_{\text{Zn-N}}$	2,009	2,022
Zn^{2+}Im	$R_{\text{Zn-N}}$	1,869	1,882
$\text{Zn}^{q+}\text{Im}_2$			
$\text{Zn}^0\text{Im}_{2a}$	$R_{\text{Zn-N}}$	1,886	1,968
$\text{Zn}^0\text{Im}_{2b}$	$R_{\text{Zn-}\pi}$	2,731	2,657
$\text{Zn}^0\text{Im}_{2c}$	$R_{\text{Zn-}\pi}$	2,663	2,755
$\text{Zn}^0\text{Im}_{2d}$	$R_{\text{Zn-}\pi}$	- ^{b)}	2,718
$\text{Zn}^+\text{Im}_{2a}$	R_{ZnN}	2,072	2,080
$\text{Zn}^+\text{Im}_{2b}$	R_{ZnN}	2,076	2,082
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_2$	R_{ZnN}	1,871	1,892
		1,876 ^{c)}	

^{a)} Ref. [179].

^{b)} se transforme en $\text{Zn}^0\text{Im}_{2b}$ pendant les optimisations.

^{c)} B3LYP/cc-pVTZ. Ref. [157].

Tableau 3.3 : Energies de liaison (BEs, kcal.mol⁻¹) des complexes Zn^{q+}Im_n (n = 1-2) calculées en utilisant différentes fonctionnelles. Ces BEs sont corrigées de la BSSE. Nous avons utilisé la base 6-311++G(d,p) pour ces calculs.

Zn ^{q+} Im _n	PBE0	PBE0+D3	M05-2X	M052X+D3	M05-2X+D3 (avec ZPE)	anciens travaux
Zn^{q+}Im						
Zn⁰Im I ^{c)}	-1,10	-2,32	-1,28	-1,48	-1,08	
Zn⁰Im II ^{c)}	-1,10	-2,90	-2,19	-2,45	-2,25	
Zn⁺Im ^{c)}	-62,8	66,30	-66,00	-66,12	-64,81	
Zn²⁺Im ^{b)}	-162,5	-184,04	-177,9	-177,97	-176,63	-183,2 ^{d)} -170,0 ^{e)} -181,8 ^{f)}
Zn^{q+}Im₂						
Zn⁰Im_{2a}	-11,65	-14,39	-11,28	-11,97	-11,20	
Zn⁰Im_{2b}	-11,20	-15,21	-12,66	-13,40	-12,29	
Zn⁰Im_{2c}	-6,78	-7,85	-6,97	-7,62	-6,70	
Zn⁰Im_{2d}	-10,95	-14,66	-8,81	-9,84	-8,90	
Zn⁺Im_{2a}	-107,99	-110,24	-108,01	-108,40	-106,96	
Zn⁺Im_{2b}	-106,86	-108,98	-106,62	-106,96	-105,60	
Zn²⁺Im₂	-309,72	-311,17	-312,51	-312,61	-310,86	-310,2 ^{d)} -310,0 ^{f)}

^{a)}D3 est la correction de dispersion de Grimme incluse avec les méthodes DFT,

^{b)}CCSD(T)/CBS.Ref.[195]; ^{c)}Ref.[179]; ^{d)}B3LYP/cc-pVTZ.Ref.[157]; ^{e)}MP2/cc-pVTZ.Ref.[157];

^{f)}B3LYP/6-311++G(d,p).Ref.[157].

Pour les complexes neutres entre l'atome de zinc et le dimère Im_2 , nous avons trouvé quatre formes stables: $\text{Zn}^0\text{Im}_{2a}$, $\text{Zn}^0\text{Im}_{2b}$, $\text{Zn}^0\text{Im}_{2c}$ et $\text{Zn}^0\text{Im}_{2d}$. Le tableau 3.3 montre que le cluster $\text{Zn}^0\text{Im}_{2b}$ est le plus stable avec une énergie de liaison (BE) d'environ $-12,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$, suivi par le complexe $\text{Zn}^0\text{Im}_{2b}$ à $-11,20 \text{ kcal/mol}$. Les clusters $\text{Zn}^0\text{Im}_{2c}$ et $\text{Zn}^0\text{Im}_{2d}$ sont situés, respectivement, à $\sim -6,7 \text{ kcal/mol}$ et $\sim -8,9 \text{ kcal/mol}$. Le complexe $\text{Zn}^0\text{Im}_{2a}$ peut être considéré comme un complexe $\text{Zn}^0\text{Im I}$ [179] lié à une molécule imidazole (Im) par une liaison hydrogène. Par conséquent, toutes les liaisons intermonomères au sein de ce cluster sont de type σ . $\text{Zn}^0\text{Im}_{2b}$ correspond à un complexe entre $\text{Zn}^0\text{Im II}$ et Im via une liaison hydrogène. Cette liaison hydrogène qui est entre les deux imidazoles alors que l'atome de Zn est lié à la molécule d'imidazole (Im) par une liaison de type π -stacking. Le complexe $\text{Zn}^0\text{Im}_{2c}$ est formé par un atome de zinc coordonné à deux molécules imidazoles par des interactions de type π -stacking. Le complexe $\text{Zn}^0\text{Im}_{2d}$ correspond à une molécule imidazole interagissant par une liaison de type π -stacking avec le complexe $\text{Zn}^0\text{Im II}$ ou à un atome de Zn relié avec le dimère Im_{2b} par une liaison de type π -stacking.

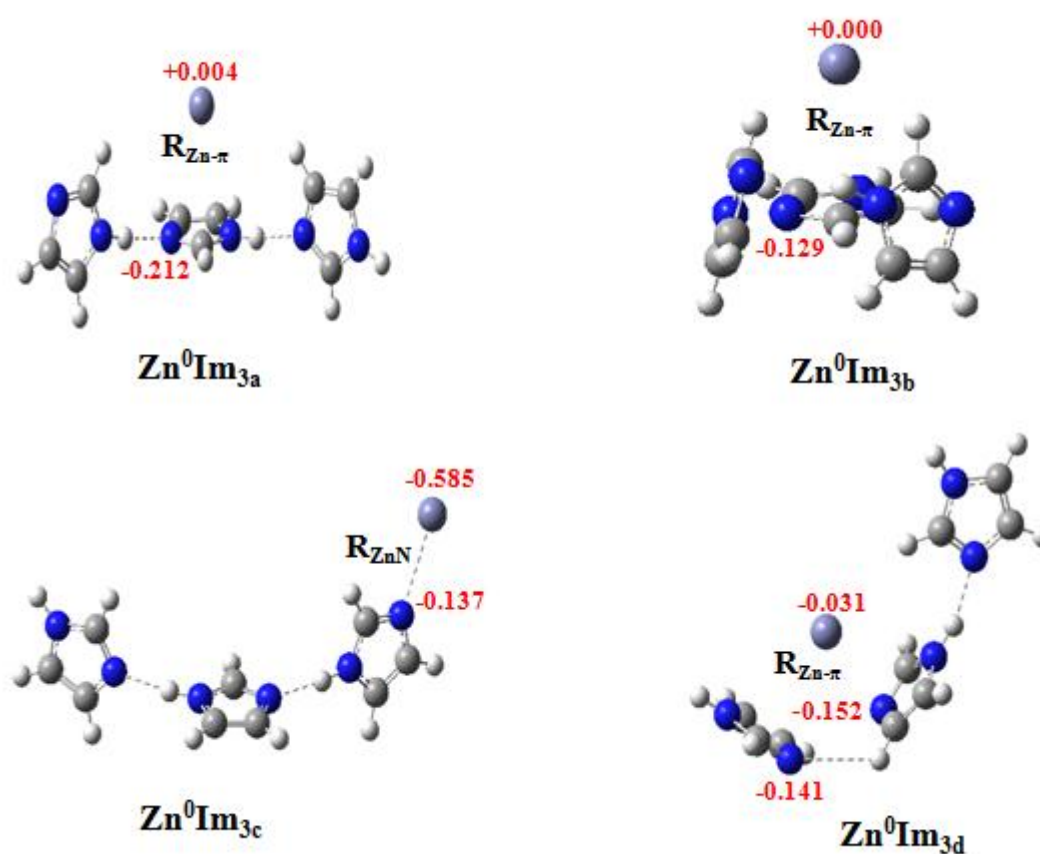
Il est intéressant de noter que la distance d'équilibre ($R_{\text{Zn-N}}$) au sein du complexe $\text{Zn}^0\text{Im}_{2a}$ ($\sim 1,9 \text{ \AA}$) est distinctement plus courte que celle dans le complexe $\text{Zn}^0\text{Im I}$ ($\sim 3,2 \text{ \AA}$, Tableau 2.1), alors que les distances d'équilibre ($R_{\text{Zn-}\pi}$) des complexes $\text{Zn}^0\text{Im}_{2b}$, $\text{Zn}^0\text{Im}_{2c}$ et $\text{Zn}^0\text{Im}_{2d}$ sont peu changées par rapport à celle du complexe $\text{Zn}^0\text{Im II}$ isolé. En effet, cette distance est réduite de $\sim 0,1 \text{ \AA}$ lors de l'interaction du complexe $\text{Zn}^0\text{Im II}$ avec le regroupement imidazole (Im). Ceci est la signature des perturbations des interactions entre la molécule d'imidazole et le Zn après la formation de tels clusters.

Pour les espèces ioniques Zn^+Im_2 , deux formes stables ont été trouvées, Elles sont notées $\text{Zn}^+\text{Im}_{2a}$ et $\text{Zn}^+\text{Im}_{2b}$. Ces deux formes présentent une liaison Zn-N de type σ (en raison du transfert de charge entre le cation Zn^+ et la molécule d'imidazole) et une interaction $\text{C-H}\cdots\pi$ entre deux molécules imidazoles liées à l'atome de zinc. Ces isomères présentent des énergies de liaison (BEs) ($\sim -106,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) proches. Le complexe $\text{Zn}^+\text{Im}_{2a}$ est légèrement plus stable en raison de la stabilisation dipôle-dipôle favorable au sein de ce cluster.

Pour le complexe $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_2$, une forme stable uniquement a été trouvée, où chaque molécule imidazole liée à un cation Zn^{2+} par une liaison N-Zn de type σ et où les deux imidazoles sont orthogonales entre eux. Cette forme particulière peut être expliquée par l'orbitale HOMO de ce cation. En effet, l'analyse des orbitales moléculaires (figure 3.7) révèle qu'un recouvrement favorable entre les orbitales atomiques (AO) 3d de Zn et l'orbitale moléculaires (OM) π^* de

l'imidazole exige que les deux molécules imidazoles appartiennent à des plans orthogonaux. Une grande BE (de $\sim -310,9$ kcal.mol⁻¹) est calculée, qui se compare bien avec la valeur obtenue aux niveaux B3LYP/cc-pVTZ BE (de $-310,2$ kcal.mol⁻¹) [157] et B3LYP/6-311 ++ G (d, p) BE (de $-310,0$ kcal.mol⁻¹) [158] déterminées précédemment.

Figure 3.5: Géométries d'équilibre optimisées des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_3$ ($q=0, 1, 2$) et la définition des paramètres donnés dans le Tableau 3.4. Les chiffres rouges correspondent aux charges sur le Zn et les atomes d'azote N.



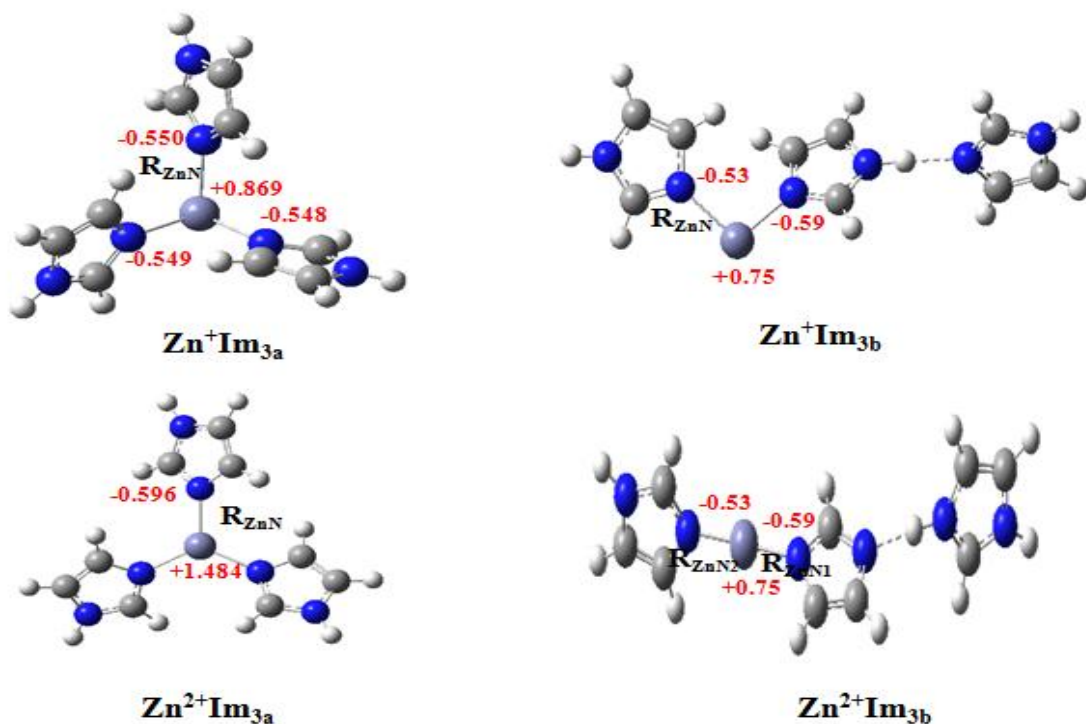


Tableau 3.4: Paramètres géométriques principaux (en Å) des complexes Zn^{q+}Im₃ (q = 0, 1, 2) calculés avec les fonctionnelles PBE0/6-311++G(d,p) et M05-2X/6-311++G(d,p).

		PBE0/6311++G(d,p)	M05-2X / 6-311++G(d,p)
Zn⁰Im_{3a}	R _{Zn-π}	2,917	2,750
Zn⁰Im_{3b}	R _{Zn-π}	2,994	2,772
Zn⁰Im_{3c}	R _{Zn-N}	2,739	2,876
Zn⁰Im_{3d}	R _{Zn-π}	2,701	2,565
Zn⁺Im_{3a}	R _{Zn-N}	2,125	2,129
Zn⁺Im_{3b}	R _{Zn-N1}	2,083	2,091
	R _{Zn-N2}	2,039	2,051
Zn²⁺Im_{3a}	R _{Zn-N}	1,957 1,968^{c)}	1,967
Zn²⁺Im_{3b}	R _{Zn-N1}	1,834	1,853
	R _{Zn-N2}	1,882	1,903

^{c)} B3LYP/cc-pVTZ. Ref. [157].

Tableau 3.5 : Energies de liaison (BEs, kcal.mol⁻¹) des complexes Zn^{q+}Im₃ (q=0, 1, 2) calculées en utilisant différentes fonctionnelles. Ces BEs sont corrigées de la BSSE. Nous avons utilisé la base 6-311++G(d,p) dans ces calculs.

Zn ^{q+} Im ₃	PBE0	PBE0+D3	M05-2X	M052X+D3	M05-2X+D3 (avec ZPE)	anciens travaux
Zn^{q+}Im₃						
Zn⁰Im_{3a}	-21,72	-26,13	-22,24	-23,45	-21,52	
Zn⁰Im_{3b}	-15,31	-18,94	-17,50	-18,26	-16,11	
Zn⁰Im_{3c}	-14,39	-17,28	-13,61	-14,33	-12,60	
Zn⁰Im_{3d}	-22,06	-25,33	-21,34	-22,30	-20,52	
Zn⁺Im_{3a}	-139,14	-142,37	-141,65	-142,48	-139,92	
Zn⁺Im_{3b}	-129,55	-133,19	-128,58	-129,39	-127,37	
Zn²⁺Im_{3a}	-391,30	-395,02	-401,16	-401,75	-398,30	-374,2 ^{d)} -374,9 ^{f)}
Zn²⁺Im_{3b} ^{g)}	-478,75	-482,90	472,0	-473,52	-470,96	

^{d)} B3LYP /cc-pVTZ. Ref.[157]; ^{f)} B3LYP/6-311++G(d,p).Ref.[158] ^{g)} complexe de transfert de protons. Ref. [158].

Les interactions d'un atome de Zn avec le trimère Im₃ conduisent à la formation de quatre formes stables: Zn⁰Im_{3a}, Zn⁰Im_{3b}, Zn⁰Im_{3c} et Zn⁰Im_{3d}. Dans les clusters Zn⁰Im_{3a}, Zn⁰Im_{3b} et Zn⁰Im_{3d}, ces interactions sont de type van der Waals (vdWs) en plus des liaisons hydrogène entre les ligands imidazoles. Ces trois structures correspondent à une structure du ferrocène, où l'imidazole central se lie aux autres molécules imidazoles par des liaisons hydrogène. Dans le cas de Zn⁰Im_{3a}, nous avons deux liaisons hydrogène, tandis qu'une liaison hydrogène unique stabilise la structure Zn⁰Im_{3b}. Pour le complexe Zn⁰Im_{3d}, trois liaisons hydrogène, en plus de l'interaction π stabilise une telle structure. Leurs énergies de liaison (BEs) respectives (Tableau

3.5) sont compatibles avec cette analyse. La structure $\text{Zn}^0\text{Im}_{3c}$ peut être considérée comme un Zn se reliant à l'azote non protoné du trimère Im_{3c} . Cette structure est la moins stable avec une BE d'environ $\sim -12,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Pour les clusters ioniques Zn^+Im_3 et $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_3$, deux formes sont trouvées pour chacune où le métal est lié soit à deux ou trois molécules imidazoles via des liaisons de type covalentes entre l'atome d'azote N non protoné des molécules imidazoles et le cation Zn (Figure 3.5). Au sein des clusters $\text{Zn}^+\text{Im}_{3a}$ et $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{3a}$, l'atome de Zn est tricoordonné, par contre, il est bicoordonné dans les clusters $\text{Zn}^+\text{Im}_{3b}$ et $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{3b}$. Par conséquent, la géométrie autour du centre métallique est presque plane. Les déviations de la planéité sont dues à des effets stériques entre les ligands imidazoles. De toute façon, cette forme favorise la délocalisation électronique sur les trois molécules d'imidazole à travers le Zn et participe, donc, à la stabilisation de ces clusters. Pour les clusters simplement chargés, la forme la plus stable est le complexe $\text{Zn}^+\text{Im}_{3a}$ (tableau 3.5).

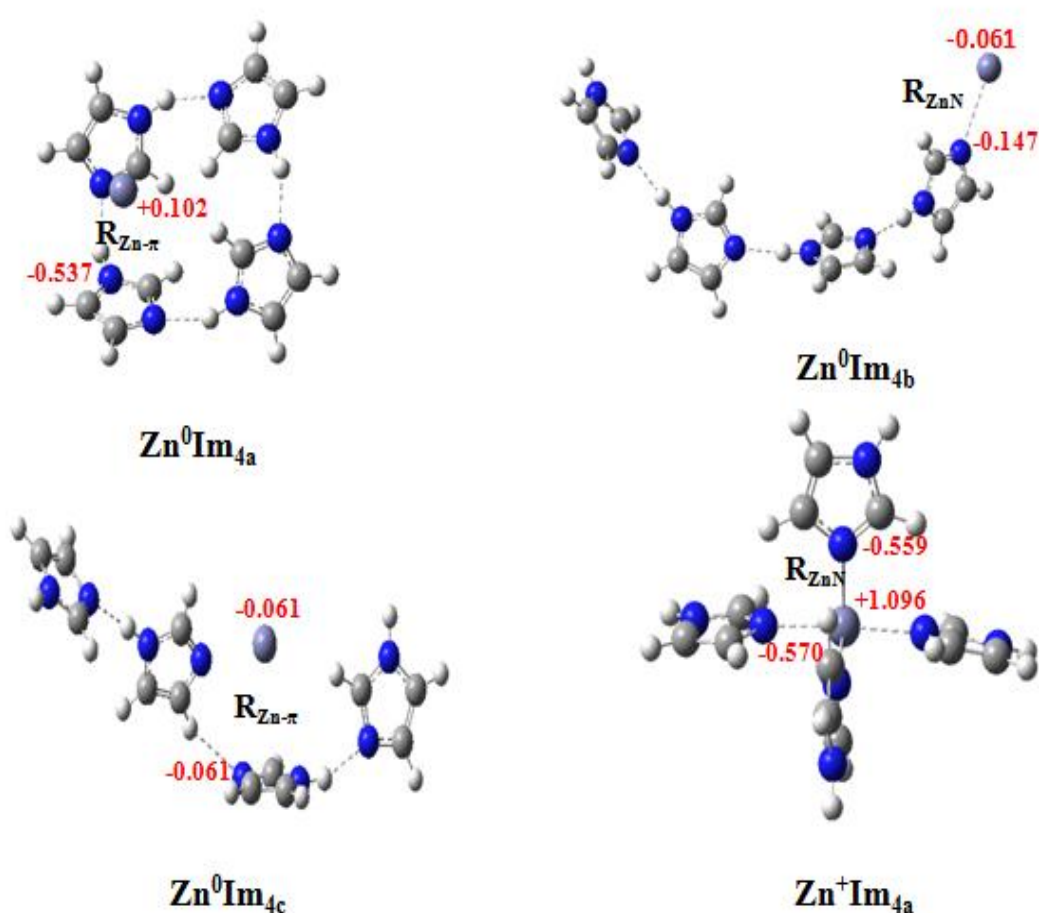
Strictement parlant, le complexe $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{3b}$ devrait être dénoté comme $\text{ImZn}^{2+}\text{Im}^d\text{-ImH}^+$, où Im^d est un imidazole déprotoné (i.e anion imidazolate) et ImH^+ est un imidazole protoné. En effet, nous observons un transfert de proton d'un imidazole (Im) à un autre induit par complexation. C'est pour la première fois qu'un processus de transfert de proton à travers une liaison hydrogène ($\text{N}\cdots\text{H}^{\delta+}\cdots\text{N}$) est mis en évidence pour les clusters $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_n$. Cela a déjà été remarqué pour les clusters Cu^+Im_3 par Rannulu et Rodgers [156]. Le Tableau 3.6 présente les énergies totales et les énergies relatives des espèces dicationiques $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_n$ et de leurs limites de dissociation les plus basses.

Tableau 3.6: Energies totales (E, Hartree) et énergies relatives (E_R , kcal.mol^{-1}) des complexes $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_3$ et de leurs limites de dissociation les plus basses calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++ G (d, p).

	E	E_R
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{3a}$	-2457,58898	0,00
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{3b}$	-2457,536570	32,89
$[\text{ImZnIm}^d]^+ + \text{ImH}^+$	-2457,553070	22,54
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_2 + \text{Im}$	-2457,469704	74,85

Ce tableau montre que la forme la plus stable est $\text{Zn}^{+2}\text{Im}_{3a}$. Il est intéressant de noter que, la limite de dissociation la plus basse ne correspond pas à la coupure simple de la liaison Zn-N dans le cluster $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{3a}$ (c'est-à-dire $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_2 + \text{Im}$) mais aux fragments $[\text{ImZnIm}^{\text{d}}]^+ + \text{ImH}^+$. La limite de dissociation correspondante est située à $22,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au dessus de la première. Par conséquent, le complexe $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{3b}$ est une espèce métastable et nous prévoyons qu'un transfert de proton peut se produire lors de la décomposition unimoléculaire des isomères les plus stables. Cela devrait être intéressant de le confirmer expérimentalement en utilisant, par exemple, des techniques de coïncidence couplées aux rayonnements de synchrotron VUV. Notez que nous observons une amélioration sur l'énergie de liaison (BE) lorsque le transfert de protons se produit (Tableau 3.6). Cet effet a déjà été remarqué au cours de l'hydratation de l'acide carbonique protoné et des clusters acide carborane-eau [197-198].

Figure 3.6 : Géométries d'équilibre optimisées des complexes Zn^qIm_4 ($q = 0, 1, 2$) et définition des paramètres donnés dans le Tableau 3.7. Les chiffres en rouge correspondent aux charges sur le Zn et les atomes d'azote N



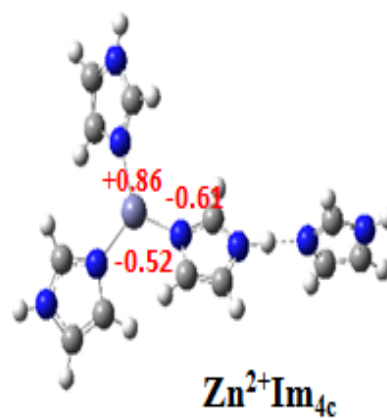
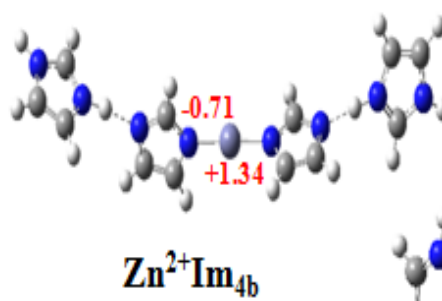
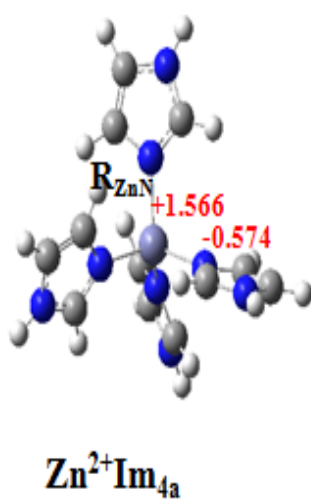
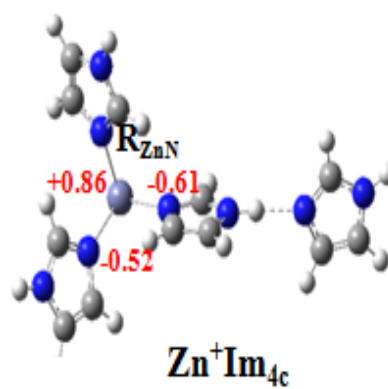
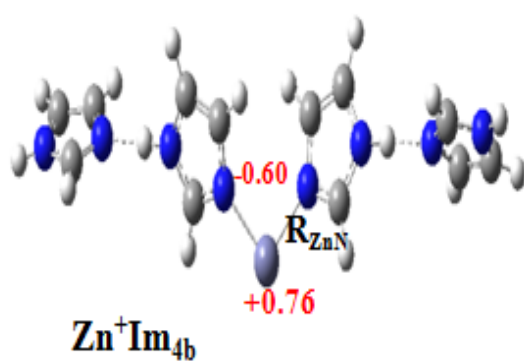


Tableau 3.7: Paramètres géométriques principaux (en Å) des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_4$ ($q = 0, 1, 2$) obtenus par les méthodes PBE0/6-311++G(d,p) et M05-2X/6-311++G(d,p).

		PBE0 /6- 311++G(d,p)	M05-2X / 6- 311++G(d,p)
$\text{Zn}^{q+}\text{Im}_4$			
$\text{Zn}^0\text{Im}_{4a}$	$R_{\text{Zn}-\pi}$	2,938	2,889
$\text{Zn}^0\text{Im}_{4b}$	$R_{\text{Zn}-\text{N}}$	2,721	2,849
$\text{Zn}^0\text{Im}_{4c}$	$R_{\text{Zn}-\pi}$	2,452	2,863
$\text{Zn}^+\text{Im}_{4a}$	$R_{\text{Zn}-\text{N}}^{\text{d)}$	2,145	2,158
		2,156	2,168
		2,307	2,281
		2,408	2,332
$\text{Zn}^+\text{Im}_{4b}$	$R_{\text{Zn}-\text{N}}$	2,048	2,060
$\text{Zn}^+\text{Im}_{4c}$	$R_{\text{Zn}-\text{N}1}$	2,133	2,137
	$R_{\text{Zn}-\text{N}2}$	2,098	2,111
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{4a}$	$R_{\text{Zn}-\text{N}}$	2,022	2,030
		2,040 ^{c)}	
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{4b}$	$R_{\text{Zn}-\text{N}}$	1,845	1,866
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{4c}$	$R_{\text{Zn}-\text{N}1}$	1,966	1,978
	$R_{\text{Zn}-\text{N}2}$	1,927	1,942

^{c)} B3LYP/cc-pVTZ. Ref.[157]

d) Les quatre distances Zn-N ne sont pas équivalentes en raison de l'encombrement stérique. Les deux ligands axiaux sont fortement liés au métal, tandis que les deux autres le sont moins.

Tableau 3.8 : Energies de liaison (BEs, kcal.mol⁻¹) des complexes Zn^{q+}Im₄ (q = 0, 1, 2) calculées en utilisant différentes fonctionnelles. Ces BEs sont corrigées de la BSSE. Nous avons utilisé la base 6-311++G(d,p) pour ces calculs.

Zn ^{q+} Im _n	PBE0	PBE0+D3	M05-2X	M052X+D3	M05-2X+D3 (avec ZPE)	anciens travaux
Zn^{q+}Im₄						
Zn⁰Im_{4a}	-22,77	-27,22	-23,49	-24,90	-21,39	
Zn⁰Im_{4b}	-15,45	-18,42	-14,48	-15,21	-12,73	
Zn⁰Im_{4c}	-16,76	-20,80	-14,37	-15,58	-13,00	
Zn⁺Im_{4a}	-157,09	-162,78	-165,07	-166,55	-163,27	
Zn⁺Im_{4b}	-138,41	-142,13	-137,02	-137,95	-135,20	
Zn⁺Im_{4c}	-145,72	-148,90	-147,02	-148,03	-146,38	
Zn²⁺Im_{4a}	-438,60	-442,91	-453,49	-453,79	-451,21	-418,9 ^{d)}
Zn²⁺Im_{4b} ^{g)}	-642,80	-648,56	-633,90	-635,33	-635,16	
Zn²⁺Im_{4c}	-411,65	-414,67	-418,07	-418,89	-416,08	

^{d)} B3LYP/cc-pVTZ. Ref. [157] ; ^{g)} complexe de transfert de protons. Ref. [158].

Considérons maintenant les clusters entre le tétramère Im₄ et l'atome de Zinc neutre et ionique (Zn/Zn⁺/Zn²⁺).

Pour les complexes Zn⁰Im₄, nous avons trouvé trois formes stables. Elles sont notées Zn⁰Im_{4a}, Zn⁰Im_{4b} et Zn⁰Im_{4c}. La forme Zn⁰Im_{4a} est obtenue en attachant un atome de Zn à une molécule d'imidazole (Im) du tétramère Im_{4a} par une interaction de type π , conduisant à une structure du type ferrocène dans cette molécule imidazole. Ceci est accompagné par certains arrangements structuraux lors de la complexation.

Le cluster Zn⁰Im_{4c} correspond également à une structure de type ferrocène, tandis que dans le cluster Zn⁰Im_{4b}, l'atome de Zn est lié au tétramère Im_{4b} par un atome d'azote déprotoné. En effet, le cluster Zn⁰Im_{4a} a une BE de $\sim -21,4$ kcal.mol⁻¹. La liaison au sein de ce complexe est principalement due à des liaisons hydrogène au sein du tétramère Im_{4a}. La différence d'énergie de liaison (BE) (de $\sim 2,9$ kcal.mol⁻¹) entre le cluster Zn⁰Im_{4b} et le tétramère Im_{4b} est cohérente

avec la présence d'une interaction van der waals (vdWs) de type σ où l'atome de Zn se lie avec le tétramère Im_{4b}.

Une structure plane autour de l'atome de zinc a été trouvée pour les formes ioniques Zn⁺Im_{4a}, Zn⁺Im_{4b}, Zn⁺Im_{4c}, Zn²⁺Im_{4b} et Zn⁺Im_{4c}. Par contre une structure tétraédrique autour du cation Zn²⁺ a été trouvée pour le cluster Zn²⁺Im_{4a}. Seule la structure Zn²⁺Im_{4a} a été décrite précédemment. Toutes ces structures correspondent aux imidazoles clusterisés à l'atome de zinc ou à la molécule d'imidazole, alors qu'un transfert de proton est observé pour le cluster Zn²⁺Im_{4b}, qui correspond au complexe ImH⁺-Im^dZnIm^d-ImH⁺ plutôt qu'au Zn²⁺ interagissant avec quatre imidazoles. Comparés aux complexes Cu⁺Im, trois formes Cu⁺Im₄ similaires ont déjà été déterminées par Rannulu et Rodgers [156]. Pour les clusters Cu²⁺Im₄, ces auteurs ont constaté que le cluster type Zn²⁺Im_{4b} est la forme la plus stable.

Pour les espèces dicationiques, le tableau 3.9 donne leurs énergies totales et leurs énergies relatives et celles de leurs limites de dissociation les plus basses.

Tableau 3.9: Energies totales (E, Hartree) et énergies relatives (E_R, Kcal.mol⁻¹) des complexes Zn²⁺Im₄ et de leurs limites de dissociation les plus basses calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++ G (d, p).

Complexes	E	E _R
Zn ²⁺ Im _{4a}	-2683,930638	0,00
Zn ²⁺ Im _{4b}	-2683,844072	54,32
Zn ²⁺ Im _{4c}	-2683,889008	26,12
[ImHIm ^d ZnIm ^d] ⁺ + ImH ⁺	-2683,846871	52,56
Zn ²⁺ Im _{3a} + Im	-2683,841620	55,86
Zn ²⁺ Im ₂ ^d + 2 ImH ⁺	-2683,802390	80,47

Comme prévu, la structure tétraédrique Zn²⁺Im_{4a} est la structure la plus stable, suivie par la structure Zn²⁺Im_{4c}. Les deux sont situées au-dessous de la limite de dissociation la plus basse ([ImHIm^dZnIm^d]⁺ + ImH⁺), tandis que la structure Zn²⁺Im_{4b} est calculée pour être légèrement au-dessus. Comme pour les complexes Zn²⁺Im₃, la fragmentation des complexes Zn²⁺Im_{4a} et

$\text{Zn}^{+2}\text{Im}_{4c}$ devrait être accompagné par des processus de transfert de proton intramoléculaires avant d'atteindre la limite $[\text{ImHIm}^d\text{ZnIm}^d]^+ + \text{ImH}^+$. Encore une fois, il serait intéressant de confirmer ceci à l'aide de la spectroscopie moderne.

Pour tous les complexes étudiés, la longueur des liaisons hydrogène est d'environ $\sim 1,55\text{-}1,97$ Å tandis que la liaison intermonomère Zn-Im dépend de la structure des clusters $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ et de la liaison au sein de ces complexes. Les complexes neutres ont la liaison hydrogène la plus longue alors que les systèmes chargés ont la liaison hydrogène la plus courte et des interactions plus fortes. Un examen attentif des paramètres géométriques révèle que le proton saute d'un atome d'azote vers l'autre atome d'azote. Ceci est favorisé lorsque la distance N...N est réduite. Par exemple la distance entre les deux atomes d'azote impliqués N...N (dans Zn^0Im_n), est d'environ 3,0 Å, d'environ 2,8-2,9 Å dans Zn^+Im_n et au-dessous de 2,8 Å dans les complexes $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_n$. Lorsque la distance N...N est inférieure à 2,8 Å, un proton peut être transféré facilement à l'atome d'azote le plus proche.

IV. Nature des interactions au sein des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$

Pour étudier la nature de la liaison au sein des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$, nous avons effectué une analyse NBO (Natural Bond Orbital) et un examen des orbitales moléculaires frontières. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.10 et dans les Figures 3.7-3.9. Dans notre analyse, nous allons nous concentrer sur les différents types d'interactions donneur-accepteur qui participent à la stabilisation de ces complexes.

Dans le formalisme NBO, la force de l'interaction donneur-accepteur entre l'orbitale occupée du donneur (ϕ_i) et l'orbitale non occupée de l'accepteur (ϕ_j) peut être estimée par l'analyse perturbative au second-ordre à travers l'énergie ($E_{ij}^{(2)}$):

$$E_2 = \Delta E_{ij}^{(2)} = 2 \frac{\langle \phi_i | \hat{F} | \phi_j \rangle^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}$$

où E_2 est l'énergie de stabilisation donneur-accepteur, ε_i est l'énergie de l'orbitale occupée i , ε_j est l'énergie de l'orbitale vacante j , 2 est le nombre d'électrons occupant l'orbitale spatiale ϕ_i et $F_{ij} = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_j \rangle$ est l'élément hors-diagonal de la matrice de Fock.

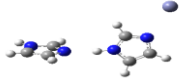
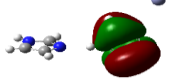
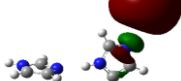
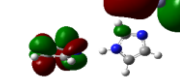
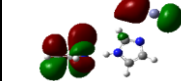
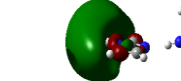
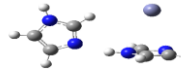
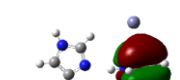
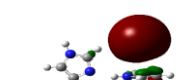
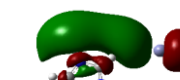
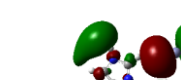
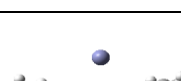
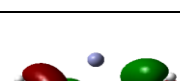
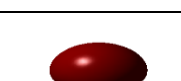
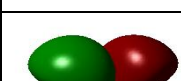
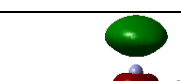
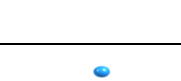
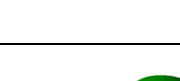
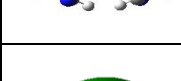
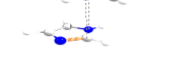
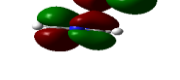
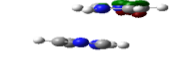
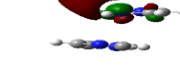
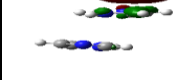
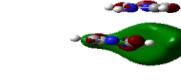
Les figures 3.7-3.9 représentent les densités électronique des orbitales moléculaires frontières des complexes $Zn^{q+}Im_n$ ($q=0, 1, 2$; $n = 2, 3, 4$) à leur géométries d'équilibre. Ces densités électroniques ont été calculées au niveau M05-2X /6-311++G(d,p).

Ces figures révèlent principalement deux types de recouvrements: l'interaction de type σ due au recouvrement entre l'orbitale atomique (OA) 4s de Zn et la paire libre de l'atome d'azote non protoné de l'imidazole pour les clusters Zn^0Im_{2a} , Zn^0Im_{3c} , Zn^0Im_{4b} et les complexes ioniques. Alternativement, l'interaction de l'orbitale atomique (OA) 4s de l'atome de Zn avec l'orbitale moléculaire anti-liante (OM) π^* la plus éloignée de l'imidazole (Im) entraîne des interactions de type π -stacking pour tous les autres.

Pour les complexe $Zn^{q+}Im$ ($q = 0, 1$ et 2) [179] l'analyse des orbitales moléculaires frontières (Cf. Tableau 2.4) montre que les orbitales HOMO pour les complexes Zn^0Im I et Zn^+Im résultent du recouvrement de l'orbitale atomique (OA) 4s de Zn et la paire libre de l'atome d'azote déprotoné de l'imidazole. La liaison dans le complexe Zn^0Im II est due à l'interaction de l'orbitale atomique (OA) 4s de Zn avec l'orbitale moléculaire (OM) π^* de la molécule d'imidazole (Im). Pour les orbitales LUMO-LUMO+2, elles sont due aux interactions soit entre la paire libre ou l'orbitale moléculaire (OM) π^* de la couche externe de l'imidazole et les orbitales atomiques (OA) 4p de Zn. Les orbitales atomiques (OA) 4s et 4p sont de nature Rydberg. Elles sont donc diffuses.

Pour les orbitales moléculaires inoccupées les plus basses (LUMO), elles correspondent au recouvrement soit entre la paire libre ou avec l'orbitale moléculaire anti-liante (OM) π^* la plus la plus éloignée de l'imidazole (Im) et les orbitales atomiques (OAs) 4p du Zinc. Pour certaines orbitales moléculaires frontières (e.g. LUMO+1 du Zn^0Im_{3c}), nous observons la contribution d'orbitales atomiques (OAs) plus diffuses du Zn, qui sont de nature Rydberg. Ceci devrait avoir des conséquences sur la nature de leurs états excités électroniques.

Figure 3.7: Densités électroniques des orbitales moléculaires frontières des complexes Zn^qIm_2 ($q=0,1,2$) (iso surface de densité tracée pour 0,02 u.a) calculées au niveau M05-2X/6-311++G(d,p).

Espèces moléculaires	Structure	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
$\text{Zn}^0\text{Im}_{2a}$						
$\text{Zn}^0\text{Im}_{2b}$						
$\text{Zn}^0\text{Im}_{2c}$						
$\text{Zn}^0\text{Im}_{2d}$						
$\text{Zn}^+\text{Im}_{2a}$						

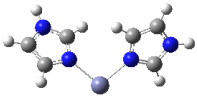
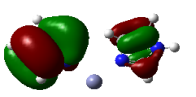
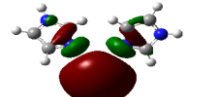
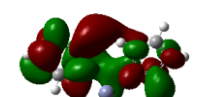
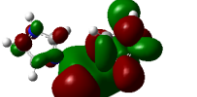
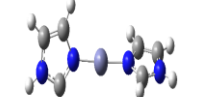
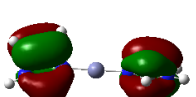
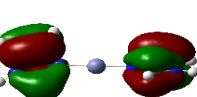
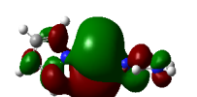
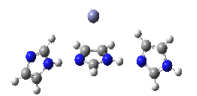
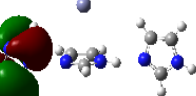
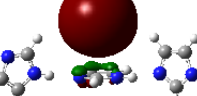
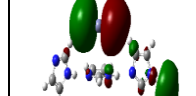
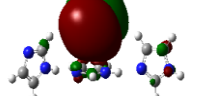
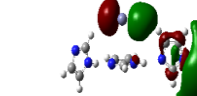
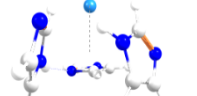
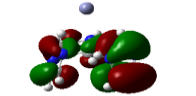
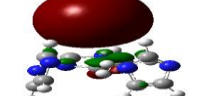
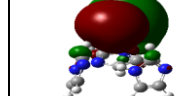
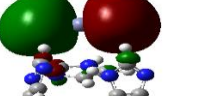
$\text{Zn}^+\text{Im}_{2b}$						
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_2$						

Figure 3.8 : Densités électroniques des orbitales moléculaires frontières des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_3$ ($q=0, 1, 2$) (iso surface de densité tracée pour 0,02 u.a) calculées au niveau M05-2X/6-311++G(d,p).

Espèces moléculaires	Structure	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
$\text{Zn}^0\text{Im}_{3a}$						
$\text{Zn}^0\text{Im}_{3b}$						

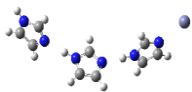
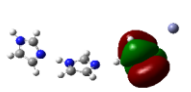
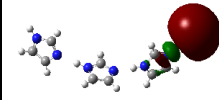
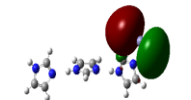
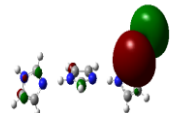
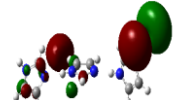
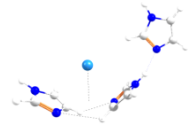
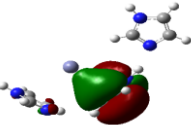
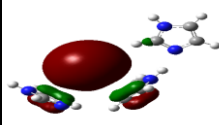
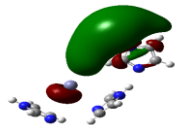
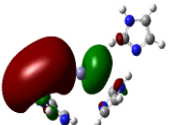
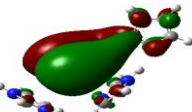
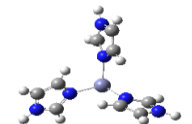
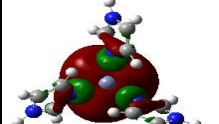
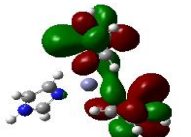
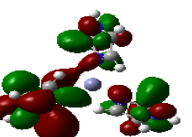
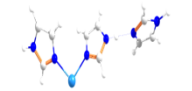
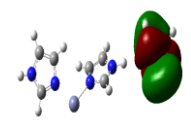
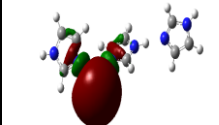
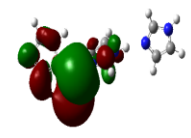
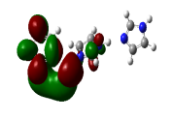
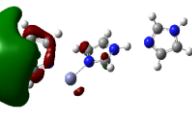
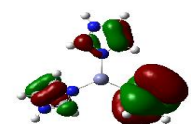
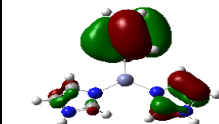
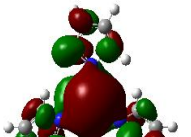
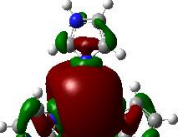
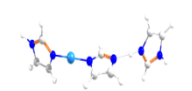
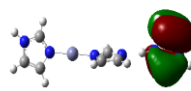
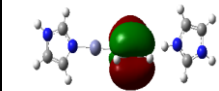
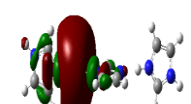
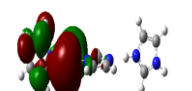
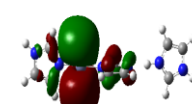
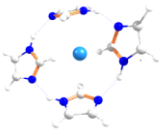
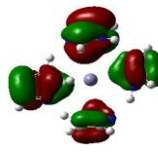
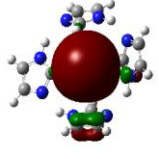
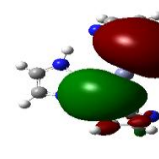
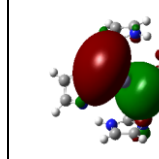
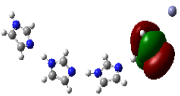
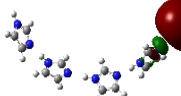
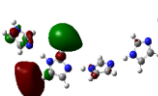
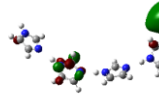
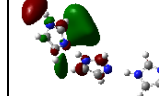
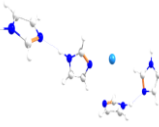
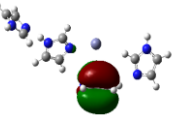
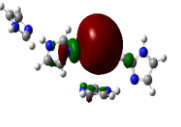
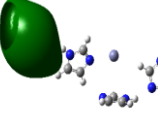
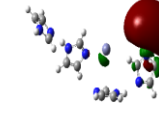
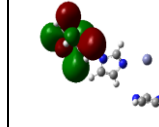
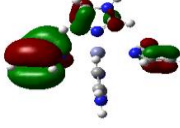
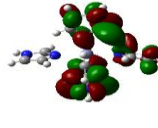
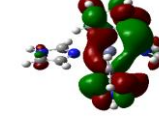
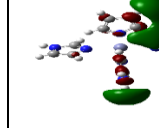
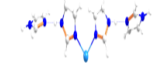
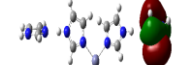
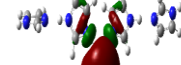
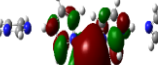
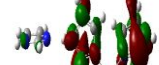
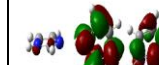
$\text{Zn}^0\text{Im}_{3c}$						
$\text{Zn}^0\text{Im}_{3d}$						
$\text{Zn}^+\text{Im}_{3a}$						
$\text{Zn}^+\text{Im}_{3b}$						
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{3a}$						
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{3b}$						

Figure 3.9 : Densités électroniques des orbitales moléculaires frontières des complexes Zn^qIm_4 ($q=0,1,2$) (iso surface de densité tracée pour 0,02 u.a) calculées avec au niveau M05-2X/6-311++G(d,p).

Espèces moléculaires	Structure	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
$\text{Zn}^0\text{Im}_{4a}$						
$\text{Zn}^0\text{Im}_{4b}$						
$\text{Zn}^0\text{Im}_{4c}$						
$\text{Zn}^+\text{Im}_{4a}$						
$\text{Zn}^+\text{Im}_{4b}$						

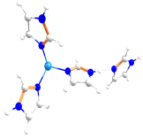
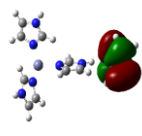
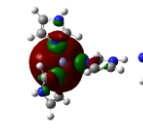
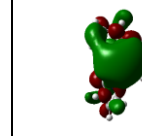
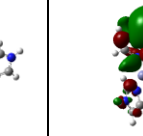
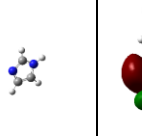
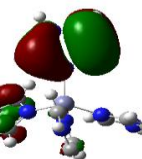
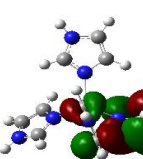
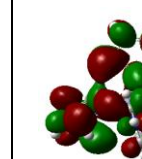
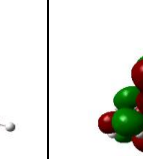
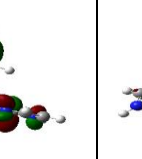
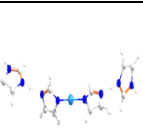
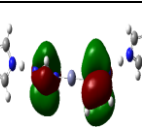
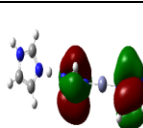
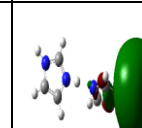
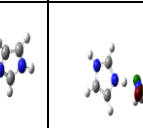
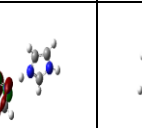
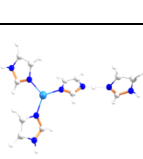
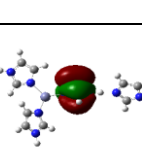
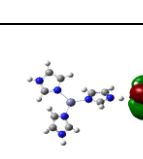
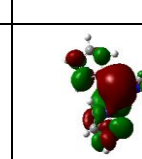
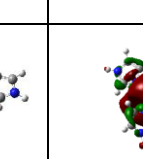
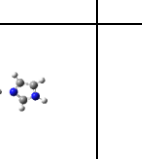
$\text{Zn}^+\text{Im}_{4c}$						
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{4a}$						
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{4b}$						
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{4c}$						

Tableau 3.10: Analyse perturbative au second-ordre des interactions (donneur -accepteur) d'électrons calculée avec la fonctionnelle M05-2X/6-311++G(d,p) ^a.

Complexes Zn ^{q+} Im _n	$\emptyset_i - \emptyset_j$		E ₂ kcal.mol ⁻¹	ΔE_{ij} a.u	F _{ij} a.u	description de transfert Charge
Zn⁰Im I	LP(1) N4	RY (1) Zn 10	0,95	0,67	0,024	Im → Zn
	LP(1) N9	BD*(2) C2 – C3	44,31	0,38	0,117	Im → Im
	LP(1) N9	BD*(2) C1– N9	66,17	0,37	0,139	
	LP(1) N9	RY (2) C2	4,86	0,99	0,062	Im → Im
Zn⁰Im II	LP (1) N9	RY(3) Zn 10	0,24	0,60	0,011	Im → Zn
	LP (1) N9	BD*(2) C1 – N9	64,96	0,37	0,138	
	LP (1) N9	BD*(2) C2 – C3	45,18	0,38	0,117	Im → Im
	LP (1) N9	RY (2) C2	4,74	0,96	0,060	Im → Im
Zn⁺¹Im	LP (1)N9	BD*(2) C2 – N10	49,10	0,31	0,156	Im → Im
	LP (1)N9	BD*(2) C3 - C4	22,17	0,39	0,117	
	LP (1)N9	RY (4) C2	2,13	1,15	0,063	Im → Im
Zn²⁺Im	LP (1)N1	BD*(2) C2 – N9	89,51	0,32	0,152	Im → Im
	LP (1)N1	BD*(2) C2 – C3	34,62	0,42	0,108	
	LP (1) N1	RY (2) C2	6,66	1,05	0,075	Im → Im
Zn⁰Im_{2a}	LP(1) N14	BD*(2)C11-N19	70,64	0,36	0,142	Im → Im
	LP(1) N 14	BD*(2)C12- C13	44,11	0,39	0,116	Liaison hydrogène
	LP(1) N 19	BD*(1) H6-N 9	16,58	1,00	0,115	
	LP(1) N 9	BD*(2) C1- N4	73,75	0,35	0,143	
	LP(1) N 9	BD*(2) C2- C3	48,28	0,37	0,119	
	LP(1) N 4	RY(1)Zn 10	1,85	0,80	0,034	Im → Zn
Zn⁰Im_{2b}	LP (1)N(14)	BD*(2)C(11)N(19)	70,78	0,36	0,142	Im → Im
	LP (1)N(14)	BD*(2)C(12)C(13)	44,17	0,38	0,116	
	LP(1) N 19	BD*(1)H 6- N 9	16,99	1,00	0,116	Im → Im
	LP (1) N(9)	BD*(2)C(1) –N(4)	70,61	0,35	0,140	
	LP (1) N(9)	BD*(2)C(2)- C (3)	49,24	0,36	0,119	Im → Zn
	LP(1) N 9	RY (3)Zn 10	0,41	0,65	0,015	
	LP (6)Zn10	BD*(1) C11-H 16	1,32	0,73	0,028	
Zn⁰Im_{2c}	LP(1) N (14)	BD*(2)C(11)N(19)	67,30	0,37	0,140	Im → Im
	LP(1)N (14)	BD*(2)C(12)C(13)	44,94	0,38	0,117	
	BD(2)C1-N4	RY(2)Zn 10	0,27	0,74	0,013	Im → Zn
	LP(1) N 4	BD*(1) C11- H16	1,48	0,97	0,034	
	LP(1) N 19	BD*(1) C1- H5	1,46	0,97	0,034	Im → Im
	LP (6)Zn 10	BD*(2)C11-N19	0,31	0,30	0,009	
Zn⁰Im_{2d}	LP (1) N 4	BD*(2) C 1- N 9	68,45	0,36	0,140	Im → Im
	LP (1) N 4	BD*(2) C 2- C 3	46,81	0,37	0,118	
	LP (1) N 13	BD*(2) C 10- N 18	68,23	0,36	0,140	
	LP (1) N 13	BD*(2) C 11- C 12	46,12	0,38	0,117	Im → Im
	LP (1) N 4	BD*(2) C 10- N 18	0,43	0,36	0,011	
Zn⁺Im_{2a}	LP(1)N14	BD*(2)C(11)N(19)	44,79	0,33	0,153	Im → Im
	LP(1)N14	BD*(2)C(12)C(13)	22,39	0,38	0,117	
	LP(1)N 4	LV(1)Zn10	26,38	0,43	0,134	Im → Zn
	LP(1)N 19	LV(1)Zn 10	26,39	0,43	0,134	
	LP (1) N (2)	BD*(2)C(1)– N(4)	44,79	0,33	0,117	Im → Im
	LP (1) N (2)	BD*(2)C (2)–C(3)	22,39	0,38	0,060	

Zn⁺Im_{2b}	LP (1) N (1)	LV (1)Zn 1	26,00	0,43	0,134	Im → Zn
	LP (1) N (2)	LP*(6)Zn (1)	25,88	0,43	0,133	
	LP (1) N(9)	BD*(2)C(1) – N(4)	44,85	0,32	0,152	Im → Im
	LP (1) N(9)	BD*(2)C(2) – C(3)	21,84	0,39	0,116	
	LP (1) N (14)	BD*(2)C(11)N(19)	44,62	0,33	0,152	Im → Im
	LP (1) N (14)	BD*(2)C(12)C(13)	22,55	0,38	0,117	
Zn²⁺Im₂	LP(1) N 19	BD*(2) C 11- N 14	106,66	0,29	0,158	Im → Zn
	LP(1) N 19	BD*(2) C 12- C 13	40,16	0,39	0,112	Im → Im
	LP(1) N 4	BD*(1)Zn 10- N 19	75,05	0,57	0,184	Im → Im
Zn⁰Im_{3a}	LP (1) (N1)	RY (3)Zn 1	0,31	0,72	0,013	Im → Zn
	LP (1) N (9)	BD*(2)C (1) –N(4)	75,96	0,34	0,143	Im → Im
	LP (1) N (9)	BD*(2)C(2) –C(3)	47,95	0,37	0,118	
	LP (1) N (14)	BD*(2)C(1)N(19)	71,65	0,36	0,142	
	LP (1) N (14)	BD*(2)C(12)-C(13)	44,06	0,39	0,116	Im → Im
	LP (1) N (28)	BD*(2) C(20) – C(21)	48,93	0,36	0,119	
	LP (1) N(28)	BD*(2) C (22) – N(23)	71,50	0,35	0,141	
Zn⁰Im_{3b}	LP (1) (N1)	RY (3)Zn 1	0,15	0,73	0,009	Im → Zn
	LP (1) N (9)	BD*(2) C (1) – N(4)	75,07	0,36	0,143	Im → Im
	LP (1) N (9)	BD*(2) C (2) – C (3)	49,39	0,81	0,120	
	LP (1) N (14)	BD*(2) C(11) – N(19)	70,65	0,35	0,141	
	LP (1) N (14)	BD*(2) C (12) –C(13)	43,98	0,39	0,117	Im → Im
	LP (1) N (28)	BD*(2) C(20) – C(21)	47,97	0,37	0,119	
	LP (1) N(28)	BD*(2) C (22) – N(23)	70,39	0,35	0,141	
	LP (1) N(28)	RY (2) C(21)	4,49	1,09	0,062	Im → Im
Zn⁰Im_{3c}	LP(1) N 28	BD*(2) C 20- N 23	72,57	0,35	0,143	Im → Im
	LP(1) N 28	BD*(2) C 21- C 22	44,58	0,39	0,117	
	LP(1) N 23	BD*(1) N14- H15	24,72	0,99	0,140	
	LP(1) N 14	BD*(2) C 11- N 19	80,50	0,33	0,146	Im → Im
	LP(1) N 14	BD*(2) C 12- C 13	49,11	0,36	0,119	
	LP(1) N 19	BD*(1) H 6- N 9	27,00	0,98	0,145	Liaison hydrogène
	LP(1) N 9	BD*(2) C 1- N 4	78,37	0,34	0,145	
	LP(1) N 9	BD*(2) C 2- C 3	50,00	0,36	0,120	
	LP(1) N 4	RY(1)Zn 10	3,25	0,86	0,047	Im → Zn
Zn⁰Im_{3d}	LP (1) N 9	BD*(2) C 1- N 4	72,21	0,35	0,141	Im → Im
	LP (1) N 9	BD*(2) C 2- C 3	48,35	0,37	0,119	Im → Im
	LP (1) N 14	BD*(2) C 11- N 19	65,56	0,37	0,138	
	LP (1) N 14	BD*(2) C 12- C 13	43,64	0,39	0,116	
	LP (1) N 23	BD*(1) H 6- N 9	15,60	1,00	0,111	Liaison hydrogène
	LP (1) N 28	BD*(2) C 20- N 23	70,29	0,36	0,142	
	LP (1) N 28	BD*(2) C 21- C 22	44,20	0,38	0,116	
	LP (1) N 9	RY (3)Zn 10	0,17	0,76	0,010	Im → Zn

Zn⁺Im_{3a}	LP (1) N (9)	BD*(2) C (1) -N(4)	41,30	0,34	0,149	Im → Im
	LP (1) N (9)	BD*(2) C(2)-C(3)	22,53	0,38	0,117	
	LP (1) N (1)	LV (1)Zn 1	20,36	0,44	0,120	
	LP (1) N (14)	BD*(2) C(11) –N(19)	41,28	0,34	0,149	Im → Zn
	LP (1) N (14)	BD*(2) C(12) –C(13)	22,52	0,38	0,117	
	LP(1) N 19	LV(1)Zn 10	20,39	0,44	0,120	
	LP(1) N 28	BD*(2) C 20- C 21	22,51	0,38	0,117	Im → Im
	LP(1) N 28	BD*(2) C 22- N 23	41,29	0,34	0,149	
	LP(1) N 23	LV(1)Zn 10	20,36	0,44	0,120	
Zn⁺Im_{3b}	LP (1) N 4	BD*(2) C 1- N 9	67,87	0,25	0,165	Im → Im
	LP (1) N 4	BD*(2) C 2- C 3	27,46	0,33	0,120	Im → Zn
	LP (1) N 19	RY (1)Zn 10	13,45	0,75	0,127	
	LP (1) N 23	BD*(1) H 6- N 9	19,91	0,93	0,172	Liaison hydrogène
	LP (1) N 28	BD*(2) C 20- N 23	38,67	0,34	0,145	Im → Im
	LP (1) N 28	BD*(2) C 21- C 22	22,44	0,38	0,117	
Zn²⁺Im_{3a}	LP(1)N 28	BD*(2)C(20) – C(21)	45,07	0,39	0,118	Im → Im
	LP(1)N 28	BD*(2)C(22) - N(23)	104,25	0,30	0,158	Im → Im
	LP(1) N 23	LV(1)Zn 10	66,19	0,57	0,173	Im → Zn
Zn²⁺Im_{3b}	LP (2) N 4	BD*(2) C 1- N 9	69,98	0,35	0,140	Im → Im
	LP (2) N 4	BD*(2) C 2- C 3	40,49	0,39	0,113	
	LP (1) N 4	LV (1)Zn 10	111,27	0,49	0,209	
	LP (1) N 23	BD*(2) C 20- N 28	126,37	0,27	0,166	Im → Im
	LP (1) N 23	BD*(2) C 21- C 22	46,88	0,37	0,117	
	LP (1) N 9	BD*(1) H 6- N 23	39,57	0,92	0,170	Im → Zn
	LP (1) N 19	LV (1)Zn 10	93,21	0,53	0,198	
Zn⁰Im_{4a}	LP (1) N (9)	BD*(2) C(1) – N(4)	79,45	0,33	0,145	Im → Im
	LP (1) N (9)	BD*(2) C(2) –C(3)	49,10	0,36	0,119	
	LP (1) N (9)	RY (2) C (2)	4,71	1,09	0,064	
	LP (1) N (14)	BD*(2) C (11) –N(19)	80,49	0,33	0,145	Im → Im
	LP (1) N (14)	BD*(2) C(12) –C(13)	50,65	0,36	0,121	
	LP (1) N (14)	RY (2) C(13)	4,66	1,08	0,063	
	LP (1) N (28)	BD*(2) C(20) –C(21)	49,21	0,36	0,119	Im → Im
	LP (1) N (28)	BD*(2) C(22) –N(23)	81,12	0,33	0,146	
	LP (1) N (28)	RY (2) C (21)	4,90	1,06	0,064	
	LP (2) N(32)	BD*(2) C(29)- N (37)	206,94	0,19	0,175	
	LP (2) N(32)	BD*(2) C(30)- C (31)	73,53	0,27	0,126	
	LP (2) N(32)	RY (3) C(31)	5,78	1,12	0,072	
Zn⁰Im_{4b}	LP(1) N 37	BD*(2) C 29- N 32	72,93	0,35	0,143	Im → Im
	LP(1) N 37	BD*(2) C 30- C 31	44,64	0,39	0,117	
	LP(1) N 32	BD*(1) H 25- N 28	25,73	0,99	0,142	Im → Im
	LP(1) N 28	BD*(2) C 20- N 23	81,73	0,33	0,147	
	LP(1) N 28	BD*(2) C 21- C 22	49,33	0,36	0,120	Liaison hydrogène
	LP(1) N 23	BD*(1) N 14- H 15	30,70	0,97	0,154	
	LP(1) N 14	BD*(2) C 11- N 19	82,81	0,33	0,147	
	LP(1) N 14	BD*(2) C 12- C 13	50,29	0,36	0,120	
	LP(1) N 19	BD*(1) H 6- N 9	28,89	0,97	0,150	
	LP(1) N 9	BD*(2) C 1- N 4	79,22	0,33	0,145	Im → Im

	LP(1) N 9 LP(1) N 4	BD*(2) C 2- C 3 RY(1)Zn 10	50,39 3,50	0,36 0,87	0,120 0,049	Im → Zn
Zn⁰Im_{4c}	LP(6)Zn10	RY (1)N 4	3,87	0,80	0,050	Im → Zn
	LP(1) N 9	BD*(2)C 1- N 4	77,55	0,34	0,145	
	LP(1) N 9	BD*(2)C 2- C 3	45,95	0,37	0,117	Im → Im
	LP(1) N19	BD*(1)C 3- H 8	2,15	1,00	0,041	
	LP(1) N23	BD*(1)H 6- N 9	17,27	1,01	0,118	Liaison hydrogène
	LP(1) N32	BD*(2)C 29- C 30	44,55	0,38	0,116	
	LP(1) N32	BD*(2)C 31- N 37	70,71	0,36	0,143	
	LP(1) N37	BD*(1)N 14- H 15	14,82	0,99	0,108	Liaison hydrogène
Zn⁺Im_{4a}	LP (1) N(1)	LV (1)Zn 1	15,62	0,45	0,106	Im → Zn
	LP (1) N (9)	BD*(2) C(1) – N(4)	38,78	0,34	0,146	Im → Im
	LP (1) N (9)	BD*(2) C(2) – C(3)	22,76	0,38	0,118	
	LP (1) N (9)	RY (2) C(2)	2,19	1,17	0,064	
	LP (1) N (14)	BD*(2) C(11)- N(19)	40,11	0,34	0,148	
	LP (1) N(14)	BD*(2) C(12)-C(13)	22,08	0,39	0,117	Im → Zn
	LP(1)N 19	LV(1)Zn 10	16,98	0,45	0,111	
	LP (1) N(28)	BD*(2) C(20)- C(21)	22,71	0,38	0,118	
	LP (1) N(28)	BD*(2) C(22) – N(23)	37,94	0,35	0,145	
	LP(1) N23	LV(1)Zn 10	16,98	0,42	0,107	Im → Zn
	LP (1) N(37)	BD*(2) C(29) – N(32)	38,27	0,42	0,146	
	LP (1) N(37)	BD*(2) C(30) – C(31)	22,67	0,38	0,118	
	LP(1) N 32	LV(1)Zn 10)	18,56	0,42	0,112	Im → Im
Zn⁺Im_{4b}	LP (1) N 4	LV (1)Zn 10	27,61	0,42	0,137	Im → Zn
	LP (1) N 23	BD*(1) H 6- N 9	18,14	0,94	0,165	Im → Im
	LP (1) N 37	BD*(1) N 14- H 15	18,28	0,94	0,165	Im → Zn
	LP (1) N 19	LV (1)Zn 10	27,53	0,42	0,136	
	LP (2) N 19	BD*(2) C 11- N 14	69,87	0,25	0,166	
	LP (2) N 19	BD*(2) C 12- C 13	27,98	0,32	0,120	Im → Im
Zn²⁺Im_{4a}	LP(1) N 37	BD*(2) C 29- N 32	94,50	0,31	0,154	Im → Im
	LP(1) N 37	BD*(2) C 30- C 31	45,17	0,39	0,118	Im → Zn
	LP(1) N 32	LV(1)Zn 10	53,67	0,64	0,166	
Zn²⁺Im_{4b}	LP (1) N 4	BD*(2) C 1- N 9	76,72	0,33	0,143	Im → Im
	LP (1) N 4	BD*(2) C 2- C 3	43,08	0,38	0,114	Liaison hydrogène
	LP (1) N 9	BD*(1) H 6- N 23	55,69	0,88	0,198	
	LP (1) N 28	BD*(2) C 20- N 23	101,49	0,31	0,158	Im → Zn
	LP (1) N 28	BD*(2) C 21- C 22	43,55	0,39	0,116	Im → Im
	LP (1) N 19	BD*(1) N 4-Zn 10	83,37	0,57	0,194	
	LP (1) N 14	BD*(1) H 15- N 37	55,77	0,88	0,198	Liaison hydrogène
Zn²⁺Im_{4c}	LP (2) N 4	BD*(2) C 1- N 9	132,03	0,26	0,165	
	LP (2) N 4	BD*(2) C 2- C 3	47,95	0,35	0,116	Im → Im
	LP (1) N 4	LV (1)Zn 10	67,05	0,58	0,176	
	LP (1) N 19	LV (1)Zn 10	74,25	0,56	0,182	Im → Zn
	LP (2) N 19	BD*(2) C 11- N 14	105,60	0,29	0,156	Im → Zn
	LP (2) N 19	BD*(2) C 12- C 13	46,41	0,36	0,116	
	LP (1) N 23	LV (1)Zn 10	63,89	0,57	0,171	Im → Im
	LP (1) N 32	BD*(1) N 14- H 15	89,62	0,80	0,238	

Pour les complexes $Zn^{q+}Im$ [179], il a été constaté que tous les complexes neutres possèdent des interactions de transfert de charge dominantes depuis LP(1) de N9 vers RY(2) C2 avec une énergie de stabilisation (E_2) ($\sim 5,0$ kcal.mol⁻¹) et un faible transfert de charge de l'orbitale LP(1) de N4 vers RY (1) Zn10. Pour le complexe $Zn^{+1}Im$, le transfert de charge se produit entre la paire libre de l'azote LP(1) N1 vers LP*(6) Zn1 ou l'énergie de stabilisation (E_2) est 1,41 kcal.mol⁻¹ et entre LP(1) N1 vers RY*(C2) avec une énergie de 2.63 kcal.mol⁻¹. La délocalisation dans la structure $Zn^{2+}Im$ se traduit par la donation de LP(1) N1 vers LP*(6) Zn1 et de LP(1) N1 vers RY*(C2) avec des énergies de stabilisation de l'ordre 4,89 kcal/mol et 5,64 kcal.mol⁻¹ respectivement.

L'addition d'une molécule d'imidazole (Im) à Zn^0Im conduit à la formation de quatre isomères différents (Zn^0Im_{2a} , Zn^0Im_{2b} , Zn^0Im_{2c} et Zn^0Im_{2d}). Deux types de transfert de charge sont trouvés dans les complexes Zn^0Im_n : (i) le premier est correspond à un transfert de l'orbitale LP(1) de N14 vers BD*(2) C11-N19 et le second, depuis l'orbitale LP(1) de N14 vers BD*(2) C12-C13 avec des énergies de stabilisations (E_2) qui vont de $\sim 70,0$ à $82,0$ et $\sim 44,0$ à $50,0$ kcal.mol⁻¹ respectivement. Il est intéressant de noter que le transfert de charge à travers la liaison C-N est dominant par rapport à celui à travers les liaisons C-C. En effet, le processus de transfert de charge est initié à partir de l'azote protoné (c'est-à-dire par une interaction intramoléculaire au sein du fragment Imidazole (Im)) lors de la formation des complexes séquentielles suivie d'une liaison hydrogène et un transfert d'état de Rydberg. L'addition séquentielle des molécules imidazoles forme un réseau de type chaîne à travers des interactions de liaisons hydrogène (N-H $\cdots$ N) entre deux imidazoles. Dans les complexes Zn^0Im_{2a} et Zn^0Im_{2b} , la délocalisation de la charge produite sur la paire libre de l'azote LP(1) N19 s'oriente essentiellement vers BD*(12) H6-N9 avec une énergie de stabilisation (E_2) de $\sim 17,0$ kcal.mol⁻¹, alors que les complexes Zn^0Im_{2c} et Zn^0Im_{2d} sont dominés par des interactions de transfert de charge intramoléculaires. Comme indiqué précédemment, le complexe Zn^0Im_{2b} est le plus stable, probablement en raison de l'interaction supplémentaire $Zn^0 \cdots \pi Im$.

Nous avons trouvé le même type de liaison hydrogène dans les grands clusters (tels que Zn^0Im_{3c} et Zn^0Im_{4b}). Les valeurs de E_2 respectives sont : 24,7 kcal.mol⁻¹ pour Zn^0Im_{3c} et 30,7 kcal.mol⁻¹ pour Zn^0Im_{4b} . Nos calculs montrent que, lorsque la chaîne de liaison hydrogène augmente, la valeur de E_2 est améliorée et varie de 17,0 à 31,0 kcal.mol⁻¹. L'interaction liée à la liaison hydrogène, favorise le transfert de charge et donc augmente la stabilité des clusters. En outre, nous avons caractérisé les interactions de type Rydberg valence entre le métal et le ligand. La

valeur de l'énergie de stabilisation (E_2) pour la délocalisation de la charge produite sur la paire libre de l'azote LP(1) N4 vers RY (1) Zn10 dans les complexes Zn^0Im_n ($n=1-4$) est de $\sim 1,0$ à $3,5$ kcal.mol⁻¹. Lorsque la longueur de chaîne augmente, la valeur de (E_2) respective augmente par la suite. De plus, nous avons trouvé que le transfert de charge à travers des liaisons hydrogène est plus efficace qu'à travers les autres types d'interactions non-covalentes.

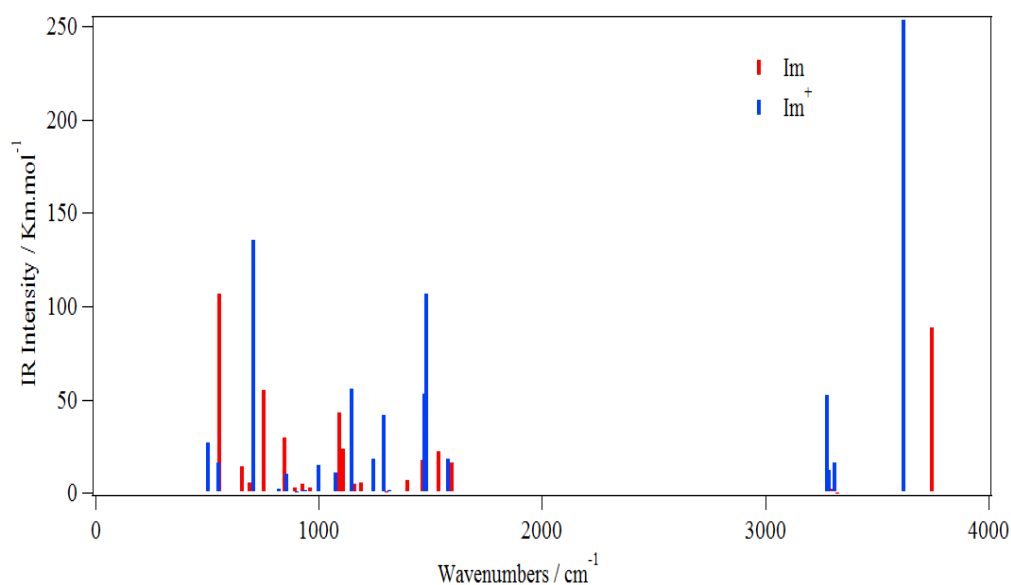
Pour les espèces ioniques Zn^+Im_n , le tableau 3.10 révèle que le transfert de charge intramoléculaire est réduit de moitié par rapport aux complexes neutres, alors que le transfert supplémentaire LP(1) N4 vers LV (1) Zn10 est observé pour les grands clusters Zn^+Im_{2-4} . La valeur E_2 correspondante est variée de $17,0$ à $26,0$ kcal.mol⁻¹. Ainsi, l'augmentation du nombre de liaisons de l'imidazole avec l'ion Zn est associé à une diminution du transfert de charge de LP (1) N4 vers LV(1) Zn10. Pour les clusters dicationiques $Zn^{2+}Im_n$, nous pouvons faire des observations similaires. En effet, nous avons caractérisé un transfert de charge depuis la paire libre de l'azote LP(1) N4 vers LV(1) Zn10. La valeur de (E_2) correspondante varie de $26,0$ à $111,0$ kcal.mol⁻¹. Les valeurs de (E_2) des transferts de charge respectives dans les clusters $Zn^{2+}Im_{2-4}$ sont significativement plus élevées que celles des clusters $Zn^{0/+}Im_{2-4}$. En effet, les valeurs E_2 calculées pour les clusters $Zn^{2+}Im_2$, $Zn^{2+}Im_3$ et $Zn^{2+}Im_4$ sont $\sim 26,66-111$, et $53-75$ kcal.mol⁻¹. Ces valeurs plus élevées proviennent des liaisons hydrogène et de la liaison Zn-N entre l'atome de zinc et l'atome d'azote de l'imidazole (Im) (En raison de la charge protonique localisée par le fragment ImH⁺). Par conséquent, l'ordre des complexes est le suivant: $Zn^{+2}Im_n$ (~ 100 kcal/mol) > Zn^0Im_n (~ 75 kcal/mol) > Zn^+Im_n (~ 40 kcal/mol). Par conséquent, Zn^0 et Zn^{2+} favorisent le processus de transfert de charge à travers la molécule d'imidazole vers la liaison hydrogène.

En général, nos calculs montrent que la structure de ces complexes est due à la compétition entre les liaisons hydrogène type σ et les interactions de van der Waals type π -stacking. Le transfert de charge à travers des liaisons covalentes et non-covalentes conduit à la poursuite de la stabilisation d'une forme sur les autres. En effet, les complexes neutres sont le plus souvent stabilisés par les liaisons hydrogène type N-H $\cdots$ N, tandis que les complexes chargés sont dominés par la délocalisation de charge sur la paire libre de l'azote LP(1) N4 vers LV (1) Zn. La force d'une telle contribution dépend du nombre d'imidazoles entourant le cation Zn. Ces résultats sont en accord avec les déductions de Dopfer et ses collaborateurs [157] et ils les étendent aux clusters ioniques plus grands. En effet, la comparaison des structures et des spectres vibrationnels du cation imidazole et du $Zn^{2+}Im$ ont démontré que la contribution donneuse π devrait dominer par rapport aux contributions donneuses σ .

Enfin, les figures 3.3-3.6 présentent les charges partielles sur l'atome de zinc et l'atome d'azote N. Comme prévu, la charge sur l'atome de Zn dépend de la structure et de la liaison. Pour les espèces neutres, nous avons calculé une charge partielle de Zn qui est proche de zéro ou des valeurs légèrement négatives en raison de la rétrodonation sur les orbitales atomiques 4s et 4p de Zn, comme on peut le voir à partir de l'analyse NBO. Pour les espèces simplement chargés le Zn possède une charge de $\sim +0,7$. Elle atteint une valeur de +1 pour $\text{Zn}^+\text{Im}_{4a}$. Pour Zn^{2+} , il présente une charge de $\sim +1,4-1,5$ pour tous les complexes dicationiques calculés.

V. Spectroscopie vibrationnelle

Nous donnons dans l'annexe [2] la totalité des fréquences harmoniques de tous les complexes étudiés. La Figure 3.10 illustre leurs spectres IR simulés et leur évolution lors de la fixation du ligand d'imidazole à l'atome de Zn ou aux ions métalliques Zn^+ et Zn^{2+} . Pour la comparaison, nous avons également donné les spectres de la molécule imidazole (Im) neutre et ionique.



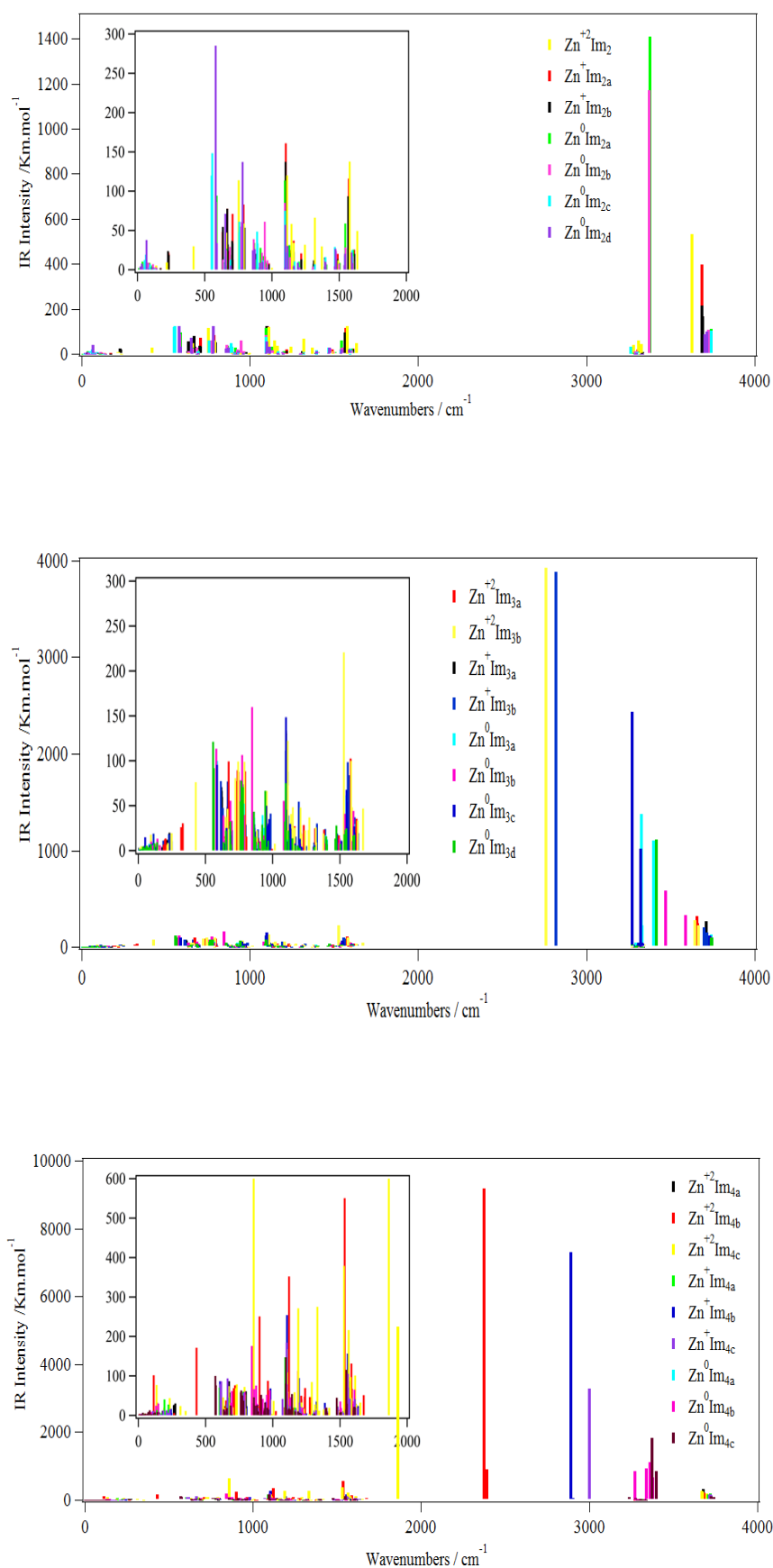


Figure 3.10: Les spectres IR simulés de la molécule d'imidazole neutre et ionique et des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q = 0, 1, 2$; $n = 2 - 4$).

La figure 3.10 montre que la forme des spectres IR change radicalement lors de la fixation de deux, trois ou quatre molécules imidazoles à $\text{Zn}/\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$. Notamment, la région $> 2000 \text{ cm}^{-1}$ devrait permettre l'identification de ces complexes dans les spectres IR respectifs pour chaque complexe dans cette région. Dans la région spectrale $< 2000 \text{ cm}^{-1}$, une forte densité de bandes est prédite due à la population des modes de basses fréquences. Ces basses fréquences sont dues aux mouvements de grandes amplitudes intermonomères (e.g. l'oscillation du proton entre deux atomes d'azote ($\text{N}\cdots\text{H}^{\delta+}\cdots\text{N}$)). Pour les clusters neutres, certains de ces modes sont liés à la nature faible de la liaison entre la molécule d'imidazole et l'atome de Zn. Ils correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation au sein de ces complexes.

Pour les clusters $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_n$, nos spectres sont en excellent accord avec ceux déduits par Dopfer et ses collaborateurs [157] en utilisant B3LYP/cc-pVTZ. Pour l'analyse des modes de ces complexes, nous nous référons aux travaux de Dopfer et ses collaborateurs [157]. En général, nos spectres représentent des prédictions et peuvent aider pour l'attribution et l'analyse des spectres IR correspondants une fois mesurées.

VI. Spectroscopie électronique

Nous listons dans le Tableau 3.11, les énergies d'excitation verticales pour les transitions $S1 \leftarrow S0$ du Zn^0Im_n et du $Zn^{2+}Im_n$ et pour les transitions $D1 \leftarrow D0$ du Zn^+Im_n .

Complexes	E(eV)	Complexes	E(eV)
$Zn^{q+}Im$		$Zn^{+q}Im_3$	
Zn^0Im I	5,16	Zn^0Im_{3a}	5,36
Zn^0Im II	5,31	Zn^0Im_{3b}	5,29
Zn^+Im	3,15	Zn^0Im_{3c}	4,76
$Zn^{2+}Im$	1,31	Zn^0Im_{3d}	4,88
$Zn^{q+}Im_2$		Zn^+Im_{3a}	3,31
Zn^0Im_{2a}	4,93	Zn^+Im_{3b}	2,96
Zn^0Im_{2b}	5,13	$Zn^{2+}Im_{3a}$	6,34
Zn^0Im_{2c}	5,16	$Zn^{2+}Im_{3b}$	4,39
Zn^0Im_{2d}	5,40	$Zn^{q+}Im_4$	
Zn^+Im_{2a}	2,98	Zn^0Im_{4a}	5,27
Zn^+Im_{2b}	2,98	Zn^0Im_{4b}	4,70
$Zn^{2+}Im_2$	5,35	Zn^0Im_{4c}	4,15
		Zn^+Im_{4a}	2,66
		Zn^+Im_{4b}	2,96
		Zn^+Im_{4c}	3,15
		$Zn^{2+}Im_{4a}$	6,59
		$Zn^{2+}Im_{4b}$	5,05
		$Zn^{2+}Im_{4c}$	5,97

Tableau 3.11: Energies d'excitation verticales (E, eV) pour les transitions $S1 \leftarrow S0$ des complexes Zn^0Im_n et $Zn^{2+}Im_n$ et pour les transitions $D1 \leftarrow D0$ des complexes Zn^+Im_n . Ils correspondent à la promotion d'électrons de la HOMO vers la LUMO.

Nous donnons dans l'annexe [2], les six états excités singulets et doublets les plus bas des complexes $Zn^{q+}Im_n$ ($q = 0, 1, 2$; $n = 2 - 4$). Il est intéressant de noter que, les clusters Zn^+Im_n ont leurs plus bas états électroniques excités à moins de 3 eV. Ils sont donc sensibles à la lumière.

Par contre, les premiers états S1 des clusters neutres sont situés à plus de ~ 5 eV et même au-dessus de 6 eV pour les clusters dicationiques. Par conséquent, ils présentent une photostabilité qui augmente en augmentant le nombre de molécules imidazoles attachées à l'ion Zn^{+2} . Vu que les clusters Zn^{2+}Im s sont des sous-unités de ZIFs, nous nous attendons à ce que les ZIFs n'absorbent pas dans le domaine visible. Le spectre UV-visible du ZIF-8 mesuré par Zahmakiran [199] est en bon accord avec ces conclusions. Par conséquent, cela peut expliquer la stabilité des ZIFs contre la dégradation de la lumière visible.

Finalement, le Tableau 3.11 montre que l'isomère ZnIm_{3c} présente une transition $S0 \leftarrow S1 \sim 0,5$ eV au-dessous de celle des autres isomères. Cela peut être sondé, par exemple, par spectroscopie UV. Les spectres correspondants une fois mesurée représentent des tests cruciaux des méthodes utilisées actuellement.

VII. Conclusion

A travers une étude systématique, nous avons traité la structure, la stabilité et les spectres des complexes $Zn^{q+}Im_n$ ($q = 0, 1, 2, n = 1 - 4$) et Im_n ($n = 2 - 4$) en utilisant les fonctionnelles M05-2X/6-311++(d,p) et PBE0/6-311++(d,p) avec ou sans inclusion de la correction de dispersion de Grimme (D3). Pour les espèces neutres, nous avons trouvé trois classes d'interactions : les interactions de type σ ($Zn-Im_n$), les interactions de type liaison hydrogène entre les imidazoles et enfin un modèle d'interaction de type π -stacking entre les clusters $Zn-Im_n$ ou au sein des clusters Im_n . Les formes les plus stables sont dues à la compétition entre tous les trois. Ceci a été noté également pour les complexes Cu^+Im_n [156].

Pour les espèces ioniques, nous avons constaté que les ions Zn préfèrent être liés à l'azote non protoné de la molécule d'imidazole (Im) au lieu du nuage π du cycle aromatique. Par ailleurs, l'interaction de type σ avec la paire libre de l'atome d'azote est beaucoup plus favorable que celle avec le nuage π (π -stacking). Par conséquent, la liaison dominante de type σ entre Zn/Zn^{2+} et Im_n , pour lesquels les premier et second ligands se lient plus fortement que les troisième et quatrième ligands. Ceci est également le cas pour de nombreux ions des métaux de transition [200-207]. Tous ces effets favorisent la présence de processus de transfert de protons au sein des complexes $Zn^{2+}Im_n$ lorsque les molécules imidazoles forment une chaîne de liaisons hydrogène. Il est intéressant de noter qu'un proton peut sauter de la première couche de solvation de l'imidazole à la deuxième couche et ainsi de suite. Notre travail représente la première mise évidence de cet effet pour les complexes $Zn^{2+}Im_n$. Il est intéressant de noter que, parmi tous les clusters étudiés, neutres et ioniques, seulement le complexe $Zn^{2+}Im_4$ présente une structure 3D autour du centre métallique, qui est pertinente pour les ZIFs. Une telle géométrie 3D est nécessaire pour constituer la cage poreuse des ZIFs, qui est cruciale pour la séparation et la séquestration des gaz. Par ailleurs, nos travaux montrent que ces sous-entités des ZIFs n'absorbent pas dans le domaine visible. Il s'agit d'une limitation pour le développement des nouvelles applications des ZIFs. Pour surmonter cela, Lu et al.[208] ont récemment utilisé un procédé d'encapsulation de nanoparticules d'or dans les ZIFs. Les composés $Au_n@ZIFs$ résultants absorbent à ~ 518 nm (2,39 eV). Cela remédie à la non sensibilité des ZIFs dans le domaine visible. Ici, nous pouvons proposer alternativement de transformer une partie du Zn^{2+} en Zn. Le composé mixte résultant devrait absorber à $\sim 2,7$ eV comme Zn^+Im_4 .

Nous avons caractérisé plusieurs complexes stables de Zn avec Im où le Zn a différents degrés d'oxydation, qui pourraient correspondre à des espèces stables et au moins transitoires pendant les activités des Zn-enzymes (voir, par exemple, Réf 209). Notre travail peut aider à leur identification. En outre, nos calculs et leur comparaison aux travaux sur les complexes Cu^+Im_n [196] montrent que les complexes Cu^+Im_n et $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_n$ présentent des propriétés structurales similaires. Il est intéressant de noter que, ces deux complexes sont des sous-unités des métalloenzymes Zn et Cu. La structure native de ces enzymes et donc leurs activités biologiques peuvent être liées à cet environnement unique autour de l'ion métallique. Ceci est intéressant d'examiner au moyen des techniques théoriques et expérimentales modernes. Par ailleurs, il est bien établi que le Zn est lié à trois ou quatre ligands imidazole comme dans Zn-enzymes, où les positions de coordination restantes sont occupées par des molécules d'eau. C'est le cas, par exemple, pour l'anhydrase carbonique où l'ion zinc est coordonné par trois résidus histidine [198]. En tout cas, cela conduit à des contraintes géométriques qui sont obligatoires pour que le Zn peut être présent pour l'enzyme dans la conformation biologiquement active. Dans ce travail, nous montrons que les clusters Zn^+Im_3 et Zn^+Im_4 possèdent une structure plane autour de l'ion Zn, même après le remplissage de sa première couche de coordination. Ce fait doit être lié à la complexation/décomplexation de l'imidazole/ mécanismes de ligands dans les Zn-enzymes. En effet, nos calculs révèlent qu'une telle étape importante sur l'activité catalytique de ces enzymes n'a pas été associée à des changements structuraux forts autour du centre métallique qui peuvent altérer la structure de site actif de l'enzyme et par conséquent pourrait détériorer leur activité et leur efficacité. Ce travail, à l'échelle microscopique, est utile pour comprendre la structure et la liaison se produisant dans les sites de liaison naturelle du zinc dans des systèmes biologiques beaucoup plus complexe.

Finalement, notre travail a caractérisé de nouveaux complexes de transfert de charge. Cela peut être utile pour la compréhension de diverses applications comme celles récemment soulignées par Terenzi et al [210]. De plus, nos résultats peuvent être utilisés pour la détermination des champs de force précis pour les métalloprotéines [211] ou les ZIFs. Ces quantités au niveau microscopique sont nécessaires pour déduire les propriétés macroscopiques et thermochimiques de ces composés avec une bonne précision après incorporation dans des simulations dynamiques.

Bibliographie Chapitre III :

- [141] Edsall, J. T.; Felsenfeld, G.; Goodman, D. W. S.; Gurd, F. R. N. The association of imidazole with the ions of zinc and cupric copper. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3054 (1954).
- [142] Bauman Jr, J. E.; Wang, J. C. Imidazole complexes of Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), and Silver(I). *Inorg. Chem.* **3**, 368 (1964).
- [143] Tabushi, I.; Kuroda, Y. Bis(histamino)cyclodextrin-zinc-imidazole complex as an artificial carbonic anhydrase. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4580 (1984).
- [144] Török, I.; Surdy, P.; Rockenbauer, A.; Korecz Jr, K.; Anthony, G. A.; Koolhaas, A.; Gajda, T. Nickel(II)-, copper(II)- and zinc(II)-complexes of some substituted imidazole ligands. *J. Inorg. Biochem.*, **71**, 7 (1998).
- [145] Wang, B.; Cote, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. *Nature*, 453, 207 (2008).
- [146] Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, O.; Yaghi, O. M. high-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. *Science*, **319**, 939 (2008).
- [147] Prakash, M.; Sakhavand, N.; Shahsavari, R. H₂, N₂, and CH₄ gas adsorption in zeolitic imidazolate framework-95 and -100: ab initio based grand canonical monte carlo simulations. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 24407(2013).
- [148] Messerschmidt, A.; Huber, R.; Poulos, T.; Wieghardt, K. *Metalloproteins*; John Wiley and Sons, New York (2001).
- [149] Hakkim, V.; Subramanian, V. Role of second coordination sphere amino acid residues on the proton transfer mechanism of human carbonic anhydrase II (HCA II). *J. Phys. Chem. A*, **114**, 7952 (2010).
- [150] Appleton, D. W.; Sarkar, B. Studies of Zn(II) and Co(II) complexes of imidazole and n-methylimidazole with regard to the activity related ionization in carbonic anhydrase. *Bioinorg Chem.* **7**, 211 (1977).
- [151] Vallee, B. L.; Auld, D. S. Active-site zinc ligands and activated H₂O of zinc enzymes. *Proc. Matrix Metalloproteinase Conf.* **5** (1992).
- [152] Parkin, G. Synthetic analogues relevant to the structure and function of zinc enzymes. *Chem. Rev.* **104**, 699 (2004).

- [153] Dołęga, A.; Farmas, A.; Baranowska, K.; Herman, A. Novel zinc complexes with acetylacetonate, imidazole and thiolate ligands. Crystal structure of a zinc complex of relevance to farnesyl transferase. *Inorg. Chem. Comm.*, **12**, 823 (2009).
- [154] Mc Call, K. A.; Huang, C.; Fierke, C. A. Function and mechanism of zinc metalloenzymes. *J. Nutr.*, **130**, 1437S (2000).
- [155] Sundberg, R. J.; Martin, B. Interactions of histidine and other imidazole derivatives with transition metal ions in chemical and biological systems. *Chem. Rev.*, **74**, 471 (1974).
- [156] Rannulu, N. S.; Rodgers, M. T. Solvation of copper ions by imidazole: structures and sequential binding energies of $\text{Cu}^+(\text{imidazole})_x$, $x = 1-4$. competition between ion solvation and hydrogen bonding. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 1014 (2005).
- [157] Peschke, M.; Blades, A. T.; Kebarle, P. Metalloion-ligand binding energies and biological function of metalloenzymes such as carbonic anhydrase. a study based on ab initio calculations and experimental ion-ligand equilibria in the gas phase. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1492 (2000).
- [158] Lagutschenkov, A.; Lorenz, U. J.; Dopfer, O. IR spectroscopy of isolated metal-organic complexes of biocatalytic interest: Evidence for coordination number four for $\text{Zn}^{2+}(\text{imidazole})_4$. *Int. J. Mass Spectrometry*, **308**, 316 (2011).
- [159] Piquemal, J.-P.; Marquez, A.; Parisel, A.; Giessner-Prettre, C. A CSOV study of the difference between hf and dft intermolecular interaction energy values: the importance of the charge transfer contribution. *J. Comput. Chem.*, **26**, 1052 (2005).
- [160] Rayon, V. M.; Valdes, H.; Diaz, N.; Suarez, D. Monoligand Zn(II) Complexes: Ab initio benchmark calculations and comparison with density functional theory methodologies. *J. Chem. Theory Comput.*, **4**, 243 (2008).
- [161] Grimme, S. Improved second-order Møller-Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies *J. Chem. Phys.*, **118**, 9095 (2003).
- [162] Hampel, C. Peterson, K.; Werner, H. -J. A comparison of the efficiency and accuracy of the quadratic configuration interaction (QCISD), coupled cluster (CCSD), and Brueckner coupled cluster (BCCD) methods. *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 1 (1992). and references therein
- [163] Deegan, M. J. O.; Knowles, P. J. Perturbative corrections to account for triple excitations in closed and open shell coupled cluster theories. *Chem. Phys. Lett.* **227**, 321(1994).
- [164] Knowles, P. J.; Hampel C.; Werner, H.-J. Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions. *J. Chem. Phys.* **99**, 5219 (1993).
- [165] Knowles, P. J.; Hampel C.; Werner, H.-J. Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions *J. Chem. Phys.*, **112**, 3106 (2000).

- [166] Watts, J. D.; Gauss, J.; Bartlett, R. J. Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree–Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients. J. Chem. Phys. **98**, 8718 (1993).
- [167] Werner, H. -J.; Adler, T. B.; Knizia, G. General orbital invariant MP2-F12 theory J. Chem. Phys. **126**, 164102 (2007).
- [168] Adler, T. B.; Manby, F. R.; Werner, H. -J. Local explicitly correlated second-order perturbation theory for the accurate treatment of large molecules J. Chem. Phys. **130**, 054106 (2009).
- [169] T. B. Adler and H. -J. Werner, Local explicitly correlated coupled-cluster methods: efficient removal of the basis set incompleteness and domain errors. J. Chem. Phys. **130**, 241101 (2009).
- [170] G. Knizia, T. B. Adler and H.-J. Werner, Simplified CCSD(T)-F12 methods: theory and benchmarks. J. Chem. Phys. **130**, 054104 (2009).
- [171] T. B. Adler, G. Knizia and H.-J. Werner, A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation. J. Chem. Phys. **127**, 221106 (2007).
- [172] Knizia, G.; Werner, H.-J. Explicitly correlated RMP2 for high-spin open-shell reference states. J. Chem. Phys. **128**, 154103 (2008).
- [173] J. P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. J. Chem. Phys. **105**, 9982 (1996).
- [174] Adamo, C.; Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. J. Chem. Phys., **110**, 6158 (1999).
- [175] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. How well can new-generation density functional methods describe stacking interactions in biological systems. Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 2701 (2005).
- [176] Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. J. Chem. Theory Comput. **2**, 364 (2006).
- [177] Zhao, Y.; Truhlar, D.G. 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. Theor. Chem. Acc. **120**, 215 (2008).
- [178] Peverati, R.; Truhlar, D. G. Improving the accuracy of hybrid meta-GGA density functionals by range separation. J. Phys. Chem. Lett. **2**, 2810 (2011).
- [179] Boussouf, K.; Boulmene, R.; Prakash, M.; Komiha, N.; Taleb, M.; Al-Mogren, M. M.; Hochlaf, M. Characterization of Zn^{q+} -imidazole ($q = 0, 1, 2$) organometallic complexes: DFT

methods vs. standard and explicitly correlated post-Hartree–Fock methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 14417(2015).

[180] Yazal, J. E.; Pang, Y. P. Ab initio calculations of proton dissociation energies of zinc ligands: hypothesis of imidazolate as zinc ligand in proteins. *J. Phys. Chem. B* **103**, 8773 (1999).

[181] Yazal, J. E.; Roe, R. R.; Pang, Y. Zinc's affect on proton transfer between imidazole and acetate predicted by ab initio calculations. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6662 (2000).

[182] Smieško, M.; Remko, M. Coordination and thermodynamics of stable Zn(II) complexes in the gas phase. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **20**, 759 (2003).

[183] M. Smiesko, M.; Remko, M. structure and gas-phase stability of Zn(II)-molecule complexes. *Chem. Pap.* **59**, 310-315 (2005).

[184] Jiang, W. Y.; DeYonker, N. J.; Determan, J. J.; Wilson, A. K. Toward accurate theoretical thermochemistry of first row transition metal complexes. *J. Phys. Chem. A*, **116**, 870 (2012).

[185] Prakash, M.; Mathivon, K.; Benoit, D. M.; Chambaud, G.; Hochlaf. M. Carbon dioxide interaction with isolated imidazole or attached on gold clusters and surface: competition between σ H-bond and π stacking interaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 12503 (2014).

[186] Prakash, M.; Gopalsamy, K.; Subramanian, V. Benzene–water (BZW_n (n = 1 – 10)) clusters. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 13845 (2009).

[187] Prakash, M.; Gopalsamy, K.; Subramanian, V. Studies on the structure, stability, and spectral signatures of hydride ion-water clusters. *J. Chem. Phys.* **135**, 214308 (2011).

[188] Raghavachari, K.; Trucks, G. W. Highly correlated systems: Excitation energies of first row transition metals Sc-Cu. *J. Chem. Phys.* **91**, 1062, (1989).

[189] Grimme, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *J. Chem. Phys.*, **124**, 034108 (2006).

[190] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).

[191] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et. Al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2013).

[192] Boys, S. F.; Bernardi, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.* **19**, 553(1970).

[193] Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Landis, C. R.; Weinhold, F. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, (2013); NBO Version 6.0. (<http://nbo6.chem.wisc.edu/>).

[194] Choi, M. Y.; Miller, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **477**, 276 (2009).

- [195] Karthikeyan, S.; Nagase, S. Origins of the stability of imidazole–imidazole, benzene–imidazole, and benzene–indole dimers: CCSD(T)/CBS and SAPT calculations. *J. Phys. Chem. A*, **116**, 1694 (2012).
- [196] S. Yan, S.; Bu, Y.; Li, P. Electronic effect on protonated hydrogen-bonded imidazole trimer and corresponding derivatives cationized by alkali metals Li^+ , Na^+ , and K^+ . *J. Chem. Phys.* **122**, 054311 (2005).
- [197] Prakash, M.; Subramanian, V.; Gadre, S. R. Stepwise hydration of protonated carbonic acid: a theoretical study. *J. Phys. Chem. A* **113**, 12260 (2009).
- [198] Prakash, M.; Subramanian, V. Structure, stability and spectral signatures of monoprotic carborane acid–water clusters (CBW_n , where $n = 1-6$). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 21479 (2011).
- [199] Zahmakiran, M. Iridium nanoparticles stabilized by metal organic frameworks (IrNPs@ZIF-8): synthesis, structural properties and catalytic performance. *Dalton Trans.* **41**, 12690 (2012).
- [200] Marinelli, P. J.; Squires, R. R. Sequential solvation of atomic transition-metal ions. The second solvent molecule can bind more strongly than the first. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 4101 (1989).
- [101] Langhoff, S. R.; Bauschlicher, C. W.; Partridge, H. Theoretical study of one and two ammonia molecules bound to the first-row transition metal ions. *J. Phys. Chem.* **95**, 10677 (1991).
- [202] Bauschlicher, C. W.; Langhoff, S. R.; Partridge, H. Theoretical study of transition-metal ions bound to benzene *J. Phys. Chem.* **96**, 3273 (1992).
- [103] Dalleska, N. F.; Honma, K.; Sunderlin, L. S. Armentrout, P. B. Solvation of transition metal ions by water. sequential binding energies of $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x = 1-4$) for $\text{M} = \text{Ti}$ to Cu determined by collision-induced dissociation. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3519, (1994).
- [204] Walter, D.; Armentrout, P. B. Sequential bond dissociation energies of $\text{M}^+(\text{NH}_3)_x$ ($x = 1-4$) for $\text{M} = \text{Ti}-\text{Cu}$. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 3176, (1998).
- [205] Koizumi H.; Zhang, X. G.; Armentrout, P. B. Collision-Induced dissociation and theoretical studies of Cu^+ dimethyl ether complexes. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2444 (2001).
- [206] Vitale, G.; Valina, A. B.; Huang, H.; Amunugama, R.; Rodgers, M. T. Solvation of copper ions by acetonitrile. Structures and sequential binding energies of $\text{Cu}^+(\text{CH}_3\text{CN})_x$, $x = 1-5$, from collision-induced dissociation and theoretical studies. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 11351 (2001).

- [207] Chu, Y.; Yang, Z.; Rodgers, M. T. Solvation of copper ions by acetone. Structures and sequential binding energies of $\text{Cu}^+(\text{acetone})_x$, $x = 1-4$ from collision-induced dissociation and theoretical studies. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.***13**, 453 (2002).
- [208] Lu, G.; Li, S.; Guo, Z.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Qi, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Han, S.; Liu, X.; et al. Imparting functionality to a metal–organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation. *Nature Chemistry*, **4**, 310 (2012).
- [209] Kropidłowska, A.; Chojnacki, J.; Becker, B. Manganese(II) tri-tert-butoxysilanethiolate complexes with imidazole-based coligands: A neutral complex with four independent ligands and MNOS₂ core (M = Mn) related to the liver alcohol dehydrogenase catalytic center (M = Zn). *J. Inorganic Biochem.***101** 578 (2007).
- [210] Terenzi, A.; Lauria, A.; Almerico, A. M.; Barone, G. Zinc complexes as fluorescent chemosensors for nucleic acids: new perspectives for a “boring” element. *Dalton transactions*, **44**, 3527 (2014).
- [211] Adasme, R. M.; Sadeghian, K.; Sundholm, D.; Ochsenfeld, C. Effect of including torsional parameters for histidine–metal interactions in classical force fields for metalloproteins. *J. Phys. Chem. B*, **118**, 13106 (2014).
- [212] Wang, B. Cote, A. P. Furukawa, H. O’Keeffe et M. Yaghi, O. M. *Nature*, **453**, 207 (2008)
- [213] <http://www.vetopsy.fr/biologie-cellulaire/biochimie/enzymes/protease-peptidases-mecanismes.php>
- [214] https://fr.wikipedia.org/wiki/Anhydrase_carbonique

Conclusion générale et perspectives

Les travaux effectués dans cette thèse consistent à valider l'utilisation des approches DFT pour traiter la liaison, la structure, la stabilité et la spectroscopie des complexes entre Zn^{q+} et l'imidazole (Im), $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ (où $q = 0, 1, 2$; $n = 1-4$). La validation consiste à une comparaison directe entre les résultats issus des approches DFT et ceux issus des méthodes ab initio standards (R)CCSD(T) et (R)MP2 et explicitement corrélées (R)CCSD(T)-F12 et (R)MP2-F12 en connection avec des bases atomiques diffuses.

Dans un premier temps, nous avons étudié les structures d'équilibre, la stabilité, la spectroscopie, la liaison chimique (covalente, transfert de charge et van der Waals) et le rôle de la dispersion dans la stabilité des complexes Zn^{q+}Im ($q=0, 1, 2$), qui sont des sous-unités des ZIFs et des Zn-enzymes. Ces entités jouent un rôle très important en chimie, en biologie et en industrie. Ces études ont été réalisées avec les fonctionnelles PBE, PBE+D3, PBE0, PBE0+D3, M05-2X, M05-2X+D3 et M11 de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec ou sans inclusion de la correction de dispersion de Grimme (D3), associées à la base 6-311++G(d,p). Nous avons également utilisé les méthodes ab initio standards (R)MP2/6-311++G(d,p)/aug-cc-pVXZ ($X=D,T$) et (R)CCSD(T)/aug-cc-pVXZ ($X=D,T$) et les nouvelles techniques explicitement corrélées (R)MP2-F12/aug-cc-pVTZ(-PP) et (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ(-PP), qui tiennent compte de la corrélation électronique récemment implémentées dans le code Molpro. Ceci a permis d'évaluer les performances de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour le traitement des composés organométalliques de grande taille. Notre étude établit la capacité et la fiabilité de la fonctionnelle M05-2X(+D3) pour la description précise des interactions covalentes et non-covalentes entre la molécule d'imidazole et l'atome de Zinc neutre et ionique, car elle donne des résultats en excellent accord avec ceux issus des méthodes ab initio hautement corrélées. La fonctionnelle M11 est également adaptée pour la description des interactions non-covalentes.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons étudié la structure, la stabilité et le spectre des complexes $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q = 0, 1, 2$, $n = 1-4$) et Im_n ($n = 2-4$) en utilisant les fonctionnelles M05-2X et PBE0 avec ou sans inclusion de la correction de dispersion de Grimme (D3). En outre, nous

avons effectué une analyse du rôle de transfert de charge et diverses interactions van der Waals (vdWS) sur leur stabilité et leur structure.

Pour les espèces neutres, nous avons trouvé trois types d'interactions : **(i)** les interactions de type σ au sein des complexes Zn-Im_n , où la liaison Zn-N est dominée par l'interaction partiellement covalente entre l'atome de zinc et l'atome d'azote non protoné de la molécule imidazole, **(ii)** les interactions de type liaison hydrogène entre les molécules imidazoles, enfin, les interactions de type π -stacking dans les complexes Zn-Im_n et Im_n , où l'atome de zinc interagit avec le nuage π du cycle aromatique.

Pour les espèces ioniques, nous avons constaté que les ions Zn préfèrent interagir avec l'atome d'azote non protoné de la molécule d'imidazole au lieu d'interagir avec le nuage π du cycle aromatique. En effet on a trouvé que, l'interaction de type σ avec la paire libre de l'azote est beaucoup plus favorable que celle avec le nuage π du cycle aromatique. Par conséquent, la liaison dominante est de type σ entre les ions $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{+2}$ et les molécules imidazoles (Im_n) pour lesquels les premiers et seconds ligands se lient plus fortement que les troisième et quatrième ligands. Tous ces effets favorisent la présence de processus de transfert de protons au sein des complexes $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_n$ lorsque les molécules imidazoles forment une chaîne de liaisons hydrogène. Nous avons également constaté que, parmi tous les clusters neutres et ioniques étudiés, seulement le complexe $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_4$ présente une structure 3D autour du centre métallique analogue à l'environnement des ZIFs. Une telle géométrie 3D est nécessaire pour constituer la cage poreuse des ZIFs, qui est cruciale pour la séparation et la séquestration des gaz. Par ailleurs, nos travaux montrent que ces sous-entités des ZIFs n'absorbent pas dans le domaine visible. Ceci est une limitation pour le développement de nouvelles applications des ZIFs. En outre, nos calculs et leur comparaison aux travaux sur les complexes Cu^+Im_n [215] montrent que les complexes Cu^+Im_n et $\text{Zn}^{2+}\text{Im}_n$ présentent des propriétés structurales similaires.

En conclusion, notre travail a caractérisé de nouveaux complexes de transfert de charge. Cela peut être utile pour la compréhension de diverses applications comme celles récemment soulignées par Terenzi et al [216] sur l'adsorption des gaz. De plus, nos résultats peuvent être utilisés pour la détermination des champs de force précis pour les métalloprotéines [217] ou les ZIFs. Ces résultats au niveau microscopique sont nécessaires pour déduire les propriétés

macroscopiques et thermochimiques de ces composés avec une bonne précision après incorporation dans des simulations dynamiques. La compréhension de la nature des interactions entre la molécule de CO₂ et les matériaux Zn-organiques est importante pour la capture du CO₂ et des applications enzymatiques. Pour cela nous avons étudié les mécanismes d'adsorption et les sites d'interaction du CO₂ autour les complexes Zn^{q+}Im (q=0, 1,2) [218] à travers les interactions de type σ et π -stacking dans la phase gazeuse. Ensuite, nous allons étudier l'importance des différentes interactions covalentes et non /covalentes entre la molécule de CO₂ et les complexes Zn^{q+}Im (q=0, 1,2), ce qui nous permettra de déterminer les sites préférentiels d'adsorption. Enfin, nous déterminerons les transferts de charge dans ces interactions pour mieux comprendre le fonctionnement de ce complexe. D'autre part, nous avons commencé à étudier la structure d'équilibre, la stabilité, la liaison chimique et la spectroscopie des complexes Co^{q+} - Cobalt, Co^{q+}Im (q=0, 1, 2, 3, 4), qui jouent un rôle très important en chimie, en biologie, en environnement et en industrie.

Bibliographie:

- [215] Rannulu, N. S.; Rodgers, M. T. Solvation of copper ions by imidazole: structures and sequential binding energies of $\text{Cu}^+(\text{imidazole})_x$, $x = 1-4$. competition between ion solvation and hydrogen bonding. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1014-1025 (2005).
- [216] Terenzi, A.; Lauria, A.; Almerico, A. M.; Barone, G. Zinc complexes as fluorescent chemosensors for nucleic acids: new perspectives for a “boring” element. *Dalton transactions*, **44**, 3527-3535 (2014).
- [217] Adasme, R. M.; Sadeghian, K.; Sundholm, D.; Ochsenfeld, C. Effect of including torsional parameters for histidine–metal interactions in classical force fields for metalloproteins. *J. Phys. Chem. B*, **118**, 13106-13111 (2014).
- [218] Boussouf, K.; Boulmene, R.; Prakash, M.; Komiha, N.; Taleb, M.; Al-Mogren, M. M.; Hochlaf, M. Characterization of Znq^+ –imidazole ($q = 0, 1, 2$) organometallic complexes: DFT 134 methods vs. standard and explicitly correlated post-Hartree–Fock methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 14417-14426 (2015).

Annexes

Annexe 1 :

base	6-311 ⁺⁺ G (d,p)				aug-cc-pVDZ
méthodes	PBE	PBE0	M05-2X	(R)MP2	(R)MP2
Zn⁰Im I	- 11,4663	18,8118	14,0349	1,26	16,96
	- 6,8682	25,8151	40,5874	13,73	29,45
	38,5878	38,7095	47,532	38,35	47,86
	514,1728	544,5766	552,0092	416,68	560,77
	622,4882	646,9748	652,6995	597,7521	641,73
	658,5848	683,4151	690,6685	656,3161	675,07
	693,9789	739,6538	760,3668	673,8231	717,75
	760,6469	822,2029	856,0938	734,1157	781,82
	821,8328	874,0163	905,2724	776,0605	838,68
	877,7419	912,8522	928,2574	900,7871	890,41
	914,7733	948,9053	960,606	935,1276	926,74
	1048,529	1088,0578	1094,3841	1086,765	1073,34
	1068,4052	1110,4308	1112,9699	1105,827	1095,28
	1114,9415	1158,9874	1162,6031	1155,555	1141,29
	1147,4388	1194,2726	1192,8762	1186,615	1176,79
	1235,4781	1285,5264	1301,8249	1279,928	1258,57
	1331,5792	1392,9844	1400,5212	1373,732	1362,46
	1395,303	1463,1135	1469,8821	1468,346	1461,7
	1457,3787	1525,903	1539,0873	1508,917	1492,67
	1507,4693	1579,1258	1599,0545	1538,755	1524,71
	3176,531	3264,616	3291,3925	3284,409	3288,47
	3181,8793	3266,716	3300,7227	3287,321	3290,68
	3207,2501	3296,7416	3328,5978	3311,545	3314,2
	3562,2267	3695,185	3731,9685	3677,366	3658,67
Zn⁰Im II	32,3936	38,5903	63,1728	57,4513	68,4
	41,0987	48,1598	73,1078	73,9008	80,87
	49,8285	57,9776	85,3542	83,7195	88,09
	515,1714	545,2387	565,9782	478,4243	555,77
	621,1065	645,8377	652,4585	621,5976	634,06
	658,8458	683,0429	688,5247	662,1847	667,63
	699,9191	745,039	765,9596	704,4613	718,24
	766,1941	826,3974	857,2556	773,9568	778,33
	830,9135	882,9311	905,1257	828,1525	839,02
	874,0388	909,3869	925,9267	896,5722	885,58
	913,8179	948,1617	960,4227	933,7507	925,26
	1047,3071	1086,9105	1094,5918	1085,2185	1071,38
	1068,2109	1109,198	1110,7834	1105,2888	1094,23
	1112,9442	1156,6818	1161,3614	1152,295	1137,33
	1148,4011	1195,6156	1194,2851	1189,5542	1180,02
	1235,2201	1284,1698	1300,5192	1278,3576	1256,86
	1328,7786	1391,3699	1398,4001	1371,6207	1359,94
	1391,5992	1459,3994	1466,9104	1464,5361	1457,57
	1452,4874	1520,6441	1535,584	1503,109	1484,59
	1503,1255	1575,4883	1596,2601	1534,5138	1519,36
	3175,9789	3264,0418	3290,365	3282,5427	3286,88
	3182,0064	3268,2282	3292,9979	3290,8367	3296,51

	3207,471 3563,9255	3296,9175 3695,5	3326,1862 3736,3238	3310,1059 3673,3381	3313,12 3654,75
Zn⁺Im	109,3218	115,2421	111,9697	104,1672	171,84
	147,2355	150,4366	141,4261	148,1188	199,28
	242,9724	256,7299	251,3139	258,0019	239,06
	602,7606	628,8742	635,9972	578,5787	639,55
	628,6994	657,5082	664,0099	616,3143	659,4
	673,617	706,488	714,6921	685,5693	740,45
	728,1497	772,5844	789,2046	731,6078	830,41
	785,6269	851,0377	884,5063	779,458	868,81
	840,4271	893,0732	918,9782	803,3392	921,78
	902,2778	936,7161	945,7404	927,7139	935,2
	929,9663	967,7553	978,4468	958,1113	970,34
	1061,762	1103,0333	1104,6843	1107,0112	1123,93
	1096,1566	1134,8975	1145,5764	1129,0842	1163,38
	1127,5093	1167,9968	1160,8265	1171,7515	1193,51
	1174,8324	1221,7855	1225,8735	1216,5948	1232,67
	1249,1958	1300,7289	1314,4136	1290,1553	1311,99
	1322,5098	1381,5321	1388,531	1377,1385	1392,82
	1421,4547	1484,6303	1491,2168	1479,1072	1478,55
	1488,2796	1561,2324	1574,4053	1553,5967	1543,67
	1537,0017	1603,9934	1621,2845	1575,7984	1566,89
	3204,4619	3287,3616	3305,0792	3301,4586	3314,79
	3207,9375	3288,795	3310,9722	3305,9235	3327,65
	3225,1549	3310,6217	3340,254	3324,1007	3345,24
	3537,1001	3654,3355	3680,7093	3632,2637	3636,34
Zn²⁺Im	137,4516	113,0222	126,7848	116,5451	122,6
	202,6901	205,7757	196,4812	202,5933	199,33
	324,4337	343,4863	347,1748	347,8672	350,08
	574,9537	581,4278	623,8626	573,0083	600,92
	609,0926	626,3846	635,8827	601,7992	623,83
	706,022	722,8258	765,0427	715,016	735
	765,7556	751,7094	770,9729	738,882	759,67
	800,8158	862,9458	898,8832	797,2633	816,34
	872,8644	894,9447	925,5143	824,7684	853,01
	877,7578	915,329	928,7759	911,5714	903,78
	921,1932	963,5334	978,2126	955,4194	949,09
	1051,9544	1099,6723	1104,5681	1106,1816	1095,19
	1100,6148	1138,2196	1132,0633	1138,162	1128,72
	1106,0537	1151,3794	1159,7917	1153,4907	1145,12
	1189,8322	1237,9412	1245,6903	1232,9364	1220,74
	1242,888	1298,778	1309,665	1282,0925	1268,74
	1282,4408	1342,9628	1353,4492	1351,9604	1342,17
	1419,7155	1486,1408	1495,4853	1465,1248	1456,39
	1465,981	1543,405	1564,4095	1537,0598	1521,29
	1551,7253	1626,2583	1646,0858	1597,4214	1585,29
	3181,3742	3273,9714	3294,6259	3290,0531	3291,53
	3196,9727	3276,9916	3296,3089	3293,2178	3294,94
	3208,4918	3294,3254	3315,1817	3308,2234	3310,36
	3460,4084	3576,9557	3600,9424	3555,5947	3538,42

Tableau 1 : Fréquences des complexes Zn^{q+}Im (q = 0, 1, 2)

Annexe 2 :

Zn^{+q}Im₂								
Zn⁰Im_{2a}					Zn⁰Im_{2b}			
E = -2231,74467907					E = -2231,74722204			
C	-0,71734800	-0,00217200	0,08465900		C	1,36853100	-1,40919700	-1,08905200
C	-0,13755800	2,09718400	-0,14164400		C	1,40937300	-1,51730300	1,09801300
C	-1,50015500	1,97357300	-0,12854800		C	2,68067000	-1,55213400	0,58477000
N	-1,85096800	0,65538800	0,01352800		N	2,64343400	-1,48451100	-0,78345100
H	-0,61903300	-1,06882300	0,20078900		H	0,96501300	-1,34534800	-2,08554800
H	1,33347200	0,54404400	0,01922200		H	-0,43968000	-1,34166300	0,02829400
H	0,50736400	2,95191300	-0,23238000		H	1,03727800	-1,55173100	2,10562900
H	-2,24098600	2,74977000	-0,21228100		H	3,61037000	-1,62561800	1,12188900
N	0,35082700	0,82311100	-0,00386500		N	0,57845400	-1,43164000	0,01294300
Zn	-4,36341200	-0,81000000	0,03172500		Zn	1,88502700	1,70559400	0,01575900
C	3,87253400	-0,48082300	-1,00993600		C	-2,29852700	0,65530600	0,00661400
C	4,04560200	-0,11094900	1,09408300		C	-3,56484900	-1,07463800	0,01299200
C	5,25618800	-0,60060500	0,69875100		C	-4,40167800	0,00296200	-0,00240900
N	5,12999500	-0,83259000	-0,65012600		N	-3,57644400	1,10274600	-0,00625800
H	5,83958800	-1,19695200	-1,26044800		H	-3,86503200	2,06472400	-0,01726300
H	3,50810700	-0,56380000	-2,01959500		H	-1,44334600	1,31164300	0,00687700
H	3,74008400	0,19212000	2,07975700		H	-3,82430400	-2,11837700	0,02005100
H	6,16496400	-0,79868100	1,23574900		H	-5,47262700	0,08507100	-0,01033200
N	3,19203700	-0,04117200	0,01949900		N	-2,25681600	-0,65466800	0,01849000
Zn⁰Im_{2c}					Zn⁰Im_{2d}			
E = -2231,74114435					E = -2231,74139316			
C	1,57460000	-1,25126600	0,52388500		C	0,09481700	-0,13075500	0,85803200
C	3,40300400	-0,10078100	0,08719300		C	0,64917700	1,72568700	-0,03713700
C	2,84498500	-0,58429700	-1,06273300		C	0,28244600	0,90594300	-1,07015400
N	1,70735900	-1,29877500	-0,77957500		N	-0,06662600	-0,28176000	-0,48077200
H	0,76304900	-1,67671000	1,09213400		H	-0,48907800	-1,07110900	-0,94091300
H	2,68083200	-0,34735600	2,07592600		H	-0,12640100	-0,91979400	1,55588100
H	4,27946700	0,49204000	0,27238000		H	1,00358900	2,74033100	-0,09194600
H	3,19787900	-0,45864300	-2,07125200		H	0,24403900	1,05465700	-2,13365200
N	2,58110500	-0,54163800	1,09598400		N	0,52549800	1,06903500	1,16263900
Zn	-0,00357100	1,76939900	-0,00136700		C	-3,00877700	0,56523600	-0,78720800
C	-1,56981600	-1,25405900	-0,51954500		C	-3,36512700	-1,37779000	0,02102100
C	-2,84314400	-0,58247300	1,06281300		C	-3,17063800	-0,55609100	1,09671300
C	-3,40186400	-0,10672300	-0,09000700		N	-2,94892500	0,68878800	0,56265000
N	-2,57801000	-0,55049000	-1,09596100		H	-2,67780300	1,51391100	1,06934500
H	-2,67794100	-0,36193900	-2,07700800		H	-2,85305600	1,40025300	-1,44861400
H	-0,75631200	-1,68001800	-1,08462600		H	-3,58750100	-2,43084000	0,02436800
H	-3,19716700	-0,45283100	2,07043000		H	-3,17639800	-0,73595400	2,15604100
H	-4,27988000	0,48263700	-0,27888800		N	-3,25954600	-0,66713100	-1,15080200
N	-1,70322200	-1,29503200	0,78416200		Zn	3,43394700	-0,46691200	-0,04447100
Zn⁺Im_{2a}					Zn⁺Im_{2b}			
E = -2231,54900543					E = -2231,54748652			
C	2,80691400	-0,37819000	-0,46617400		C	-1,69041400	1,05556000	-0,61123300
C	2,95100400	1,60950100	0,47627100		C	-3,68436300	0,65448700	0,24003400
C	1,68192500	1,13792400	0,60303200		C	-2,84492400	-0,36994200	0,54735300
N	1,60356000	-0,10466000	0,00493100		N	-1,60011200	-0,10530100	0,01375900
H	3,09329400	-1,27769400	-0,98331300		H	-0,89805900	1,55008200	-1,14656500
H	4,61703700	0,66989900	-0,46038800		H	-3,26167900	2,41164700	-0,88449900
H	3,41083300	2,52329100	0,80420000		H	-4,71994600	0,82368500	0,47006700
H	0,83546000	1,59470100	1,08340000		H	-3,04755900	-1,26756000	1,10333600
N	3,64335300	0,63565300	-0,20390400		N	-2,93411700	1,54324500	-0,49303600
Zn	-0,00007600	-1,42954000	-0,00010900		Zn	-0,00351600	-1,44130900	-0,00448400
C	-2,80733100	-0,37780600	0,46670600		C	2,79653200	-0,35182600	-0,49980500
C	-1,68155200	1,13736400	-0,60302100		C	1,68081400	1,11857900	0,63931900
C	-2,95047300	1,60948400	-0,47671900		C	2,94593000	1,60116200	0,51181100
N	-3,64334300	0,63616800	0,20365800		N	3,63243400	0,65624600	-0,21304100
H	-4,61709500	0,67090900	0,45988600		H	4,60280400	0,70352000	-0,47996100
H	-3,09415400	-1,27692500	0,98426200		H	3,07992500	-1,23119100	-1,05236600

H	-0,83479600	1,59359500	-1,08339300	H	0,84140200	1,54979000	1,15450000
H	-3,40991300	2,52329400	-0,80514000	H	3,40720400	2,50338300	0,86861600
N	-1,60375700	-0,10495300	-0,00422900	N	1,59892800	-0,10164900	-0,00246300
Zn²⁺Im₂							
E = -2231,21706486							
C	2,72769800	-0,78477900	-0,71920200				
C	3,97824800	0,53659400	0,53412300				
C	2,67840400	0,83019600	0,77353500				
N	1,89204300	-0,00601700	-0,01992100				
H	2,45437000	-1,54670400	-1,42971700				
H	4,79930200	-0,91767700	-0,78788400				
H	4,88410700	0,95083800	0,94035700				
H	2,26380400	1,56348200	1,44254300				
N	3,97636700	-0,47398400	-0,39978200				
Zn	-0,00000900	-0,00024200	-0,05043100				
C	-2,72777800	0,78480600	-0,71952800				
C	-2,67834200	-0,82987000	0,77356800				
C	-3,97819500	-0,53588100	0,53463800				
N	-3,97639100	0,47417100	-0,39980100				
H	-4,79934600	0,91785700	-0,78786200				
H	-2,45438500	1,54636100	-1,43040600				
H	-2,26359000	-1,56310600	1,44253100				
H	-4,88398700	-0,94971200	0,94144100				
N	-1,89205000	0,00576200	-0,02062300				
Zn^{q+}Im₃							
Zn⁰Im_{3a}				Zn⁰Im_{3b}			

E = -2458,01651238				E = -2458,01665322			
C	0,02876700	-1,04390100	0,33828200	C	-1,46015300	-1,88252000	-0,64555300
C	-0,64797800	-0,29298600	2,28077600	C	-2,69462500	-1,82130100	1,16273000
C	0,71982700	-0,31785400	2,22984300	C	-3,47073600	-1,67503700	0,04409500
N	1,13197800	-0,79130900	1,01016900	N	-2,68725000	-1,70872600	-1,08470400
H	-0,01949500	-1,42899200	-0,66613200	H	-0,57450400	-1,94361200	-1,25620300
H	-2,04169100	-0,85126600	0,74168400	H	-0,55359200	-1,95725500	1,25230500
H	-1,33154700	0,00925300	3,05254300	H	-2,93523700	-1,84287500	2,20984500
H	1,42117900	-0,02670600	2,99194700	H	-4,53906400	-1,55631700	-0,01308800
N	-1,07331000	-0,76529900	1,06721000	N	-1,41181000	-1,96098500	0,70289600
Zn	0,01572700	2,38962300	0,06885000	Zn	2,47951700	-0,58852400	-1,55286400
C	-4,74926800	-1,66609000	-0,20543800	C	2,36382200	-0,78179000	1,96898400
C	-4,11172500	0,28494100	-0,82852900	C	0,67633300	0,37385100	1,32554100
C	-5,33620800	0,09048400	-1,39710100	C	1,73809900	1,23160300	1,32087900
N	-5,73081500	-1,16132400	-0,98904800	N	2,80844700	0,47941900	1,74256200
H	-6,59081300	-1,62140200	-1,22903500	H	3,75624400	0,79745300	1,83973800
H	-4,80579500	-2,64103900	0,24738200	H	3,00737900	-1,57588400	2,30632500
H	-3,46791600	1,14376600	-0,90631800	H	-0,34577500	0,59126500	1,06684000
H	-5,94192600	0,70821000	-2,03386200	H	1,80828300	2,26790600	1,04523900
N	-3,75740900	-0,81797600	-0,08769200	N	1,07761300	-0,87801100	1,73102700
C	5,80817200	-1,20789700	-1,00283200	C	-1,58917400	2,97239300	0,45989500
C	4,77455200	-1,74619400	-0,28350900	C	-2,48192500	1,96283800	0,21843400
C	4,32251600	0,31244600	-0,87162700	C	-0,86693000	1,94967700	-1,26778800
N	5,51526600	0,08151100	-1,36648800	N	-0,58174200	2,95294100	-0,47189900
H	6,73926400	-1,67368000	-1,27550100	H	-1,61733600	3,70558700	1,24706300
H	4,63509100	-2,71196500	0,16707500	H	-3,37930600	1,65088800	0,71977000
H	2,91602000	-0,81360700	0,25437900	H	-2,39194800	0,47574100	-1,30334400
H	3,77349500	1,23478000	-0,96374400	H	-0,28655000	1,63644100	-2,11924500
N	3,82720300	-0,75899500	-0,20630800	N	-2,00845500	1,31937800	-0,89596900
Zn⁰Im_{3c}				Zn⁰Im_{3d}			
E = -2458,01582430				E = -2458,00651989			
C	-2,95133500	0,40751800	0,09079600	C	0,46869200	-1,93388200	-1,07935900
C	-2,83064900	2,03004600	-1,37128100	C	0,42383000	-1,81690300	1,10714500
C	-4,06190200	1,43395000	-1,41722500	C	-0,81988500	-2,11352200	0,61376800
N	-4,12615000	0,41875100	-0,49703600	N	-0,77909100	-2,18637500	-0,75624400
H	-2,65123100	-0,26927900	0,87379100	H	0,86533500	-1,90785900	-2,08023300
H	-1,16276400	1,53429600	-0,10562100	H	2,22510500	-1,44168000	0,01370100
H	-2,40497100	2,84611000	-1,92597500	H	0,78573000	-1,67749000	2,10932900
H	-4,89647100	1,67532300	-2,05239600	H	-1,73656300	-2,24876800	1,16161900
N	-2,13083400	1,36251000	-0,40011800	N	1,24039700	-1,71056300	0,01168900
Zn	-5,77493500	-1,78236100	0,34484300	Zn	-0,81036000	1,12231400	-0,09921400
C	1,59453900	0,85945800	-0,06881100	C	-4,24549500	0,79177800	1,09085600
C	1,28364700	2,39392200	1,39149300	C	-3,71873600	-0,60069000	-0,44307400
C	2,60346600	2,04628800	1,46974700	C	-4,13891700	0,52741900	-1,09138000
N	2,78619900	1,06478900	0,52965000	N	-4,47721100	1,41274200	-0,09610100
H	3,65473800	0,56322500	0,32171300	H	-4,80882600	2,35179500	-0,22047800
H	1,45348200	0,13433900	-0,85262500	H	-4,42871700	1,26958300	2,03838500
H	0,75126500	3,13024000	1,96735500	H	-3,33440500	-1,50778900	-0,87660000
H	3,40359100	2,40125200	2,09261600	H	-4,21780500	0,77301000	-2,13411600
N	0,66134900	1,64405500	0,42437100	N	-3,79313600	-0,42337000	0,91759100
C	5,46464800	-1,67081800	0,47564700	C	3,52471600	0,92015300	-0,01434000
C	7,07171000	-1,33379600	-0,99129200	C	5,72522600	0,88080300	0,07165800
C	6,19066600	-0,29209100	-0,99727200	C	5,22088400	-0,38738400	0,08027700
N	5,19333600	-0,51412100	-0,07785600	N	3,84893400	-0,34899400	0,02618800
H	4,88591100	-2,15582400	1,24319400	H	2,52141500	1,31246300	-0,06135000
H	7,00383500	-3,08638400	0,21622600	H	4,63587500	2,71043400	-0,01116100
H	7,96514800	-1,52636100	-1,55537700	H	6,73039100	1,25804300	0,10269700
H	6,21490100	0,59625800	-1,60329300	H	5,76003700	-1,31693400	0,12184800
N	6,59351000	-2,20730300	-0,04411100	N	4,62744100	1,70643600	0,01108900
Zn⁺Im_{3a}				Zn⁺Im_{3b}			
E = -2457,84981978				E = -2457,83378202			
C	-2,64672400	1,40117300	-0,60179100	C	-0,79780800	0,60256600	0,23491400
C	-2,39053400	2,46974800	1,30887100	C	-0,97657400	-1,11795100	-1,10462000
C	-1,23964900	1,81699800	0,98601400	C	0,33085500	-0,74185800	-1,03738600
N	-1,41607300	1,15072400	-0,20732300	N	0,43374700	0,34031500	-0,18633100
H	-3,10211500	1,03959800	-1,50767600				

H	-4,21401300	2,53295100	0,21079000	H	-1,07112300	1,39807000	0,90632000
H	-2,65253000	3,09176400	2,14454100	H	-2,70859900	-0,26102300	-0,12369800
H	-0,30540500	1,78837200	1,51795000	H	-1,46130500	-1,90392600	-1,65417400
N	-3,27010600	2,19261000	0,28974100	H	1,18583700	-1,15806900	-1,53919000
Zn	0,00039800	0,00151500	-1,30606200	N	-1,67010800	-0,25768000	-0,29274000
C	0,10699500	-2,99189400	-0,60355100	Zn	2,10293900	1,46863000	0,19672700
C	-0,95434100	-1,97912400	0,98470800	C	4,85988500	0,21406900	-0,16713800
C	-0,94787600	-3,30250600	1,30668000	C	3,47389800	-1,33339600	0,45418300
N	-0,26936100	-3,92704200	0,28736200	C	4,69875000	-1,91815700	0,36816300
H	-0,09569500	-4,91521800	0,20752800	N	5,55949800	-0,92168800	-0,02794000
H	0,64702100	-3,20610700	-1,50980500	H	6,54932900	-1,02087400	-0,18456600
H	-1,39587100	-1,15483400	1,51603500	H	5,29097800	1,15529800	-0,46143700
H	-1,35810900	-3,84025000	2,14132800	H	2,53358700	-1,76965100	0,73915700
N	-0,28807600	-1,80007700	-0,20830000	H	5,02598800	-2,92471400	0,55126100
C	2,20099300	0,15451700	0,97836600	N	3,58815300	-0,00072400	0,11281100
C	3,34171500	0,82462500	1,30248200	C	-5,20110400	-0,86059300	0,93738400
C	2,53321300	1,59747300	-0,59690300	C	-6,56708400	0,33550700	-0,30870000
N	1,70549900	0,65081700	-0,20766500	C	-5,27607000	0,53357300	-0,69834600
H	1,71349900	-0,64718200	1,50377400	N	-4,43220500	-0,21862900	0,08704800
H	4,01599100	0,73374600	2,13383400	H	-4,87063000	-1,54230500	1,70191000
H	4,29892000	2,38546200	0,21490300	H	-7,27927200	-0,91830500	1,25609000
H	2,44120900	2,18173500	-1,49626400	H	-7,49686300	0,73524300	-0,66867100
N	3,53417300	1,73560500	0,29128000	H	-4,90874400	1,16427500	-1,48815000
				N	-6,49991900	-0,55523400	0,73466800
Zn²⁺Im_{3a}				Zn²⁺Im_{3b}			
E = -2457,58630342				E = E = -2457,53465939			
C	-2,44533100	-1,73847000	-0,62670000	C	-0,83757400	-0,23743800	-0,07917100
C	-4,09839800	-0,72907600	0,42959800	C	-1,62500500	1,74955500	0,14099700
C	-2,94616200	-0,04923200	0,65994000	C	-0,27227200	1,86831200	0,17497800
N	-1,91130700	-0,69024100	-0,00685500	N	0,24734900	0,58497900	0,03250500
H	-1,92384300	-2,44918400	-1,24463500	H	-0,75658900	-1,30527900	-0,20356100
H	-4,39100200	-2,48191200	-0,74109200	H	-3,63687600	-0,06196700	-0,06211600
H	-5,10485900	-0,56132600	0,76793600	H	-2,36449500	2,52720000	0,22224700
H	-2,79017300	0,83010700	1,25920500	H	0,34717100	2,74112900	0,28428100
N	-3,75546100	-1,78355600	-0,38172000	N	-1,96692800	0,42415500	-0,01921000
Zn	-0,04162300	-0,07686400	-0,00890400	Zn	2,04928000	0,15443400	0,02194300
C	1,69205400	-2,43460800	0,60266500	C	4,71398400	-0,46883800	1,03793500
C	2,72742400	-0,96897500	-0,63825300	C	4,69311100	-0,33980000	-1,15185300
C	3,60212800	-1,97988200	-0,40310500	C	5,96465300	-0,61821000	-0,77566000
N	2,92678300	-2,88570600	0,37894700	N	5,94714200	-0,69309100	0,59789200
H	3,30219500	-3,75393300	0,73369600	H	6,74525000	-0,88753000	1,18750900
H	0,95980400	-2,95463300	1,19615000	H	4,43121200	-0,47001300	2,07711000
H	2,87078700	-0,07286600	-1,21544600	H	4,29538800	-0,20235100	-2,14156200
H	4,61842000	-2,13086000	-0,71911400	H	6,85950900	-0,76581900	-1,35295300
N	1,52844800	-1,26250900	-0,00370000	N	3,90969600	-0,24762500	-0,00470300
C	1,46915500	2,44703800	0,52313800	C	-5,47538600	-0,27541600	-1,09225100
C	1,38663300	3,78988300	0,34216500	C	-6,68340400	-0,78904700	0,68834400
C	-0,42167900	2,84045500	-0,49156200	C	-5,39926600	-0,59540500	1,08311600
N	0,32868500	1,85742800	-0,00296300	N	-4,67052200	-0,27896100	-0,04126000
H	2,24850200	1,87656600	0,99619400	H	-5,19417000	-0,06053000	-2,10787500
H	2,05538200	4,58779800	0,60980700	H	-7,51467800	-0,65090200	-1,26762900
H	-0,16964000	4,90903500	-0,58229100	H	-7,56515300	-1,04831900	1,24494700
H	-1,37570800	2,73228600	-0,97900400	H	-4,95378800	-0,65487900	2,05864800
N	0,19054900	4,00916000	-0,29822200	N	-6,70162800	-0,58317800	-0,67321900
Zn^{q+}Im₄							
Zn⁰Im_{4a}				Zn⁰Im_{4b}			
E = -2684,30551709				E = -2684,28775886			
C	1,81274700	2,12024900	0,62154700	C	4,85303400	0,05342200	0,10186100
C	2,31264600	3,66431700	0,84640200	C	5,24322400	-1,61372600	-1,25894200
C	3,41141700	2,89842500	0,56837600	C	6,25345600	-0,69261700	-1,32833700
N	3,08807900	1,93134000	0,35183800	N	5,99840600	0,34761500	-0,47153900
H	1,21816700	1,54155900	1,30984600	H	4,34931100	0,65704400	0,83858600
H	0,30546300	3,39717900	0,09096200	H	3,46919800	-1,55194400	-0,04083100
H	2,16857000	4,50010700	1,50575200	H	5,08428800	-2,54730400	-1,76689600
H	4,40460900	2,98757900	0,97217200	H	7,14015100	-0,71851300	-1,93804100
N	1,30127100	3,15535300	0,07537600	N	4,35438900	-1,12220400	-0,33893700

Zn -1,54400400	-0,32844900	1,79843300	Zn 7,26041400	2,78507600	0,29047500
C -1,05385300	-1,92977800	1,53691700	C 0,64240800	-1,86366700	-0,07005300
C -2,83813100	-2,68141100	0,63076700	C 1,43537200	-2,97833300	1,57666400
C -1,80279000	-3,42498000	0,12909300	C 0,07549000	-3,10868100	1,63644100
N -0,67195000	-2,93501600	0,72263100	N -0,41578200	-2,39138800	0,57719300
H 0,30942900	-3,17515900	0,53040000	H -1,40486100	-2,25990100	0,32079100
H -0,34865300	-1,37698600	2,13520000	H 0,53974000	-1,24889400	-0,94822000
H -3,88762900	-2,76965500	0,41089100	H 2,17707300	-3,39581900	2,23485400
H -1,77804300	-4,23432500	0,57691700	H -0,56545500	-3,63448700	2,31972700
N -2,35834100	-1,74524000	1,51299200	N 1,78018900	-2,19550600	0,50277800
C 3,43217800	-3,10642400	0,09419200	C -3,82443800	-0,79087100	0,13427600
C 4,23490400	-2,03003000	0,16925100	C -5,19027200	-1,93053500	-1,14150500
C 2,14811000	-1,39844000	0,00804300	C -4,01297600	-2,60732100	-0,98521200
N 2,12450500	-2,69966500	0,19279500	N -3,16441200	-1,88369600	-0,18393200
H 3,71702800	-4,13621300	0,21692400	H -3,45530400	0,00510800	0,75845600
H 5,29601200	-1,94620200	0,31423400	H -5,74612200	-0,02360500	-0,31839000
H 3,61612200	0,04070600	0,38346100	H -6,08641800	-2,16562900	-1,68548500
H 1,28832700	-0,74874500	0,01004200	H -3,72963600	-3,55986200	-1,39695900
N 3,39716500	-0,94771100	0,23096400	N -5,05340500	-0,77279600	-0,42016400
C -1,49623200	1,72733000	1,02445500	C -6,96328900	2,56908600	-0,74944800
C -3,55718800	1,87088400	0,30578500	C -8,56312300	2,75724700	0,75175500
C -2,82470300	2,94077200	0,13332700	C -7,94754400	1,54464700	0,85695900
N -1,53511700	2,84158900	0,32357900	N -6,95177500	1,43925800	-0,08486300
H -0,62560700	1,33527700	1,52367600	H -6,31012600	2,83051700	-1,56438100
H -2,84887500	0,17207000	1,42492500	H -8,12624000	4,32184200	-0,62484000
H -4,58469000	1,59582600	0,15571900	H -9,37144200	3,20559600	1,29883800
H -3,14890100	3,76530200	0,74324900	H -8,15966200	0,74883700	1,54861800
N -2,69644400	1,11358800	1,05559900	N -7,92260600	3,40054800	0,28008300
Zn⁰Im_{4c}			Zn⁺Im_{4a}		
E =-2684,27434075			E =-2684,12430496		
C 2,33043700	0,61229300	0,01861200	C -0,16740100	2,78131300	0,28768400
C 2,85993300	-1,33090300	0,88001800	C -0,05249700	2,63254600	2,48387400
C 1,50055100	-1,18915900	0,84131700	C 0,02861000	1,39099200	1,92492800
N 1,18453400	0,03290700	0,29707200	N -0,04388900	1,50199700	0,55548100
H 2,44847800	1,58988300	-0,41855500	H -0,25108800	3,21112400	0,69605400
H 4,36618200	0,04778400	0,22604100	H -0,26108300	4,50349500	1,48864500
H 3,48812900	-2,12988100	1,22882000	H -0,03274600	2,96439300	3,50555700
H 0,72818600	-1,87152000	1,15599000	H 0,13540400	0,43568700	2,40818200
N 3,37694700	-0,17305300	0,35184800	N -0,17713300	3,50283700	1,42774400
Zn -1,14054400	1,09354600	0,16619900	Zn 0,02392400	-0,07224100	0,93345000
C -2,81413500	-2,07131900	0,88799800	C -0,96708700	-2,42175600	0,84710600
C -1,47054400	-2,29350800	-0,75422500	C 1,16105400	-2,21462200	1,14051000
C -2,66402400	-1,88716900	-1,28872000	C 0,77910300	-3,30650400	1,85975000
N -3,51792400	-1,75874800	-0,22557200	N -0,57610100	-3,42226500	1,66070700
H -4,47542300	-1,40719800	-0,25582200	H -1,17366800	-4,13559300	2,04219500
H -3,24935400	-2,04007800	1,87228500	H -1,98007400	-2,27379700	0,51729800
H -0,54673900	-2,49605100	-1,26824900	H 2,14230900	-1,79231600	1,02204900
H -2,96907600	-1,68063400	-2,29802100	H 1,33369700	-3,99273600	2,47231500
N -1,57589600	-2,40858000	0,60867500	N 0,06078900	-1,67016500	0,51594300
C 6,92116400	0,02733600	-1,16434800	C -3,16989600	0,38574400	0,19813400
C 8,43299300	0,88914200	0,18485900	C -4,43985600	0,41378500	-0,29901800
C 7,19939000	0,91177400	0,76787100	C -3,03135900	-0,28112900	-1,84530400
N 6,26595000	0,37185300	-0,08381200	N -2,30275900	-0,05469300	-0,77659800
H 6,49671700	-0,43028700	-2,04157800	H -2,82611900	0,65852100	1,18061100
H 8,94406000	0,14945400	-1,74600700	H -5,37939700	0,69539500	0,13954300
H 9,39826200	1,21459900	0,52535300	H -5,08503200	-0,10215500	-2,26212800
H 6,93021300	1,28080700	1,74148400	H -2,65266800	-0,61924800	-2,79511700
N 8,23878200	0,32032200	-1,05154700	N -4,33232500	-0,01551600	-1,60059100
C -7,35847600	1,63753000	-0,15180000	C 3,04259900	-0,33736600	-1,79604800
C -7,22698000	0,28451200	-0,27370400	C 4,42609600	0,62904100	-0,37902300
C -5,23480400	1,05525900	-0,07614800	C 3,14614300	0,70937600	0,08432900
N -6,07506500	2,11530900	-0,02657200	N 2,29473700	0,09776000	-0,80815000
H -5,79775700	3,07418000	0,08414200	H 2,68060800	-0,85009500	-2,67092700
H -8,21875600	2,28084600	-0,14306700	H 5,10594800	-0,26000900	-2,19058400
H -8,00337400	-0,45044700	-0,39254100	H 5,35976500	0,98129900	0,01949600
H -4,16115100	1,15071300	-0,00082300	H 2,78541500	1,16628100	0,98894800
N -5,89951600	-0,06619200	-0,22521000	N 4,34067300	-0,04160500	-1,57568900

$\text{Zn}^+\text{Im}_{4b}$				$\text{Zn}^+\text{Im}_{4c}$			
E = -2683,92549994				E = -2684,12894858			
C	2,84675000	0,66220000	-0,08806700	C	1,86194900	2,26483900	-0,77146300
C	2,80171000	-1,42347700	0,57279100	C	3,58832400	3,49153400	-0,15657200
C	1,53082100	-0,93257600	0,56021100	C	3,47122400	2,41071600	0,66420300
N	1,57020100	0,38048400	0,13772000	N	2,39319000	1,65218400	0,26535300
H	3,22539700	1,61322200	-0,42078900	H	0,99247100	1,93693500	-1,31541300
H	4,65825800	-0,43306400	0,06354400	H	2,34783800	4,02876200	-1,80095700
H	3,18660300	-2,39002700	0,84054300	H	4,28430100	4,30957100	-0,17045900
H	0,60987100	-1,41818500	0,82816000	H	4,06821600	2,13921900	1,51699600
N	3,61580100	-0,40064700	0,15784000	N	2,55816500	3,38124600	-1,06018100
Zn	0,01294300	1,72651600	0,05422300	Zn	1,57357500	-0,04796600	1,28445900
C	-2,84174900	0,70051700	0,05641900	C	-1,39268200	0,07789300	0,50436700
C	-1,59683900	-0,68158300	-1,05474200	C	-0,28743700	-0,70021200	-1,18118300
C	-2,87689000	-1,14334900	-1,12153700	C	-1,60511300	-0,68709600	-1,53573000
N	-3,64580700	-0,25660600	-0,41206600	N	-2,28739100	-0,19015400	-0,45558200
H	-4,68139400	-0,30967800	-0,26331200	H	-3,31939100	-0,06910800	-0,37565400
H	-3,18172600	1,53486000	0,64530700	H	-1,65077900	0,47001000	1,47305600
H	-0,70141700	-1,08876800	-1,48911200	H	0,56670200	-1,03604800	-1,74224000
H	-3,29585900	-2,00676400	-1,60433200	H	-2,10327300	-0,99063900	-2,43811800
N	-1,58562700	0,47759300	-0,30640800	N	-0,16658700	-0,21275100	0,10160900
C	7,23091500	-0,75956300	-0,99171300	C	2,47800400	-2,83299200	0,14279400
C	8,53106500	-0,17440600	0,68653900	C	3,49309900	-3,44603200	-0,52565300
C	7,21980800	-0,06691600	1,04324200	C	3,83641000	-1,26927800	-0,47185500
N	6,41765800	-0,43451700	-0,01285900	N	2,70361200	-1,47508400	0,16550800
H	6,94068200	-1,09681700	-1,97170600	H	1,61336000	-3,27057600	0,60880900
H	9,32530400	-0,80404500	-1,18482100	H	3,68164500	-4,47889800	-0,75263600
H	9,44139800	0,01804700	1,22298000	H	5,20860000	-2,55017400	-1,41248900
H	6,81069900	0,24893800	1,98642900	H	4,30436400	-0,31263000	-0,62834300
N	8,51909000	-0,61703600	-0,61381900	N	4,34592500	-2,43748700	-0,90751300
C	-8,36218800	-0,87926100	1,02108200	C	-5,80557400	-0,97018600	0,46672900
C	-7,00692600	-0,99135800	1,11153900	C	-7,12675500	-0,63807500	0,51178100
C	-7,39793700	0,08213200	-0,70937000	C	-5,97024400	0,95027800	-0,48244600
N	-8,59347400	-0,19255500	-0,14574900	N	-5,09326200	0,02921500	-0,15608000
H	-9,49249000	0,06197900	-0,51690100	H	-5,33043800	-1,85932600	0,84137400
H	-9,15650000	-1,21556200	1,66102300	H	-7,98449800	-1,14717400	0,90986700
H	-6,42896100	-1,46612900	1,88430400	H	-8,05298900	1,12606500	-0,23526400
H	-7,29577600	0,61572400	-1,63857000	H	-5,75899500	1,87703700	-0,98722200
N	-6,41550000	-0,38719300	0,02565500	N	-7,21388400	0,58963200	-0,09810100
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{4a}$				$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{4b}$			
E = -2684,12894858				E = -2683,84118148			
C	-0,65523400	0,35833000	2,90493100	C	2,85311100	0,01853700	-0,22160400
C	-2,62826000	1,34171900	2,91680400	C	3,71259400	-0,97511900	1,47993600
C	-2,24442000	1,11196100	1,63252200	C	2,37345100	-1,20527100	1,52775000
N	-1,00595800	0,49625400	1,63660200	N	1,81221900	-0,56528800	0,43094500
H	0,25436600	-0,08859800	3,26762700	H	2,73494300	0,59502100	-1,12462900
H	-1,58260700	0,87189800	4,70876300	H	5,54245400	0,26344000	0,03582800
H	-3,51232700	1,79215100	3,32951500	H	4,47479800	-1,30962800	2,16186800
H	-2,77021200	1,33592900	0,72134700	H	1,78934400	-1,76207900	2,23907100
N	-1,60997300	0,85757200	3,70047100	N	4,00225200	-0,20563600	0,37529200
Zn	0,03389700	-0,02365600	0,02769800	Zn	-0,00095200	-0,56123500	-0,00926400
C	1,29389400	-2,77060000	0,10142400	C	-2,83259200	0,13320500	0,09275800
C	2,61395800	-1,29619000	0,99421800	C	-2,41204600	-1,44532700	-1,36289100
C	3,23939100	-2,49919500	1,10279800	C	-3,74558600	-1,17990500	-1,34364200
N	2,38714800	-3,41276600	0,53288400	N	-3,99771400	-0,18606000	-0,42451700
H	2,55494700	-4,40404400	0,44873500	H	-5,53009000	0,31916500	-0,10531800
H	0,46607800	-3,25436100	0,38839700	H	-2,68534400	0,88608300	0,85021400
H	2,95387500	-0,32838700	1,31834500	H	-1,85272800	-2,15330600	-1,94860300
H	4,18874000	-2,77681900	1,52311000	H	-4,52817300	-1,63648000	-1,92412100
N	1,39525300	-1,47799000	0,36557500	N	-1,81673200	-0,59886500	-0,43719500
C	-2,47170000	-1,44492400	1,00055800	C	7,47846400	-0,18528100	-0,74158200
C	-3,22196400	-1,65857100	2,11471800	C	8,47132000	1,65654500	-0,02652100
C	-1,48506200	-0,40148600	2,62927400	C	7,16676600	1,69618100	0,34719900
N	-1,38446100	-0,65751600	1,33487300	N	6,57273400	0,54229900	-0,10991200
H	-2,64291500	-1,78913600	0,00397300	H	7,31359200	-1,14182000	-1,20485900
H	-4,13246800	-2,20798200	2,26987200	H	9,50161900	0,14064800	-1,11145400
H	-2,88182400	-0,94424400	4,08965800	H	9,27543100	2,35179100	0,12848000

H	-0,80400300	0,19314800	3,21332100	H	6,62296000	2,44243900	0,89599300
N	-2,57923200	-0,99058300	3,12841000	N	8,63895300	0,47012700	-0,70521200
C	2,19833900	1,59873100	1,40268200	C	-8,60413400	0,56661100	0,89994500
C	1,60852200	3,70596200	1,13268600	C	-7,38333000	-0,01792700	1,00567100
C	0,67906300	2,89851500	0,55535500	C	-7,25205100	1,48681400	-0,58838900
N	1,05692300	1,58056400	0,73173100	N	-8,49384200	1,50354100	-0,10327700
H	2,77196900	0,73843300	1,70309200	H	-9,23314600	2,10808200	-0,42842900
H	3,38797500	3,14673800	2,15560300	H	-9,51970700	0,40046600	1,43661700
H	1,67756300	4,77577700	1,20988000	H	-7,03973800	-0,79719400	1,66019900
H	-0,21746000	3,17180900	0,02821400	H	-6,88132700	2,11107100	-1,38160600
N	2,55633400	2,86330100	1,66008800	N	-6,56246200	0,57202000	0,07200000

$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{4c}$

E = -2683,88532333

C	1,93016500	2,97235000	-0,60590200
C	3,63447000	3,56058300	0,66514800
C	3,38814200	2,23651500	0,83743900
N	2,31617700	1,87539600	0,03564000
H	1,12408700	3,04470000	-1,31583400
H	2,61990600	4,94164500	-0,59711800
H	4,36710300	4,21301600	1,10454000
H	3,88668600	1,53621200	1,48349800
N	2,70531100	3,99820700	-0,24786300
Zn	1,56253800	0,05690500	-0,10350000
C	-1,41880500	0,19588500	-0,02978000
C	-0,69409200	-1,53571200	-1,13706000
C	-2,05371600	-1,57517800	-1,13185000
N	-2,48635000	-0,47899500	-0,43083100
H	-3,56220500	-0,22625900	-0,22436200
H	-1,46387100	1,10013000	0,55338000
H	0,00812000	-2,21174200	-1,59249300
H	-2,73630000	-2,28388700	-1,56547200
N	-0,29349500	-0,40813000	-0,43609800
C	2,44869600	-2,71083400	0,56331600
C	3,54425600	-3,51252600	0,57011000
C	4,12244100	-1,50791700	-0,14593400
N	2,82107200	-1,45350600	0,11343000
H	1,43822300	-2,94202400	0,85038800
H	3,67348600	-4,54170400	0,85129000
H	5,53806700	-3,03462600	0,00047800
H	4,73141000	-0,70376500	-0,52190300
N	4,58225700	-2,73242500	0,11946200
C	-5,65016100	-0,39724400	1,23685200
C	-6,97377400	-0,08569800	1,17098100
C	-5,95721500	0,56828500	-0,67109100
N	-5,02540200	0,01754800	0,08076200
H	-5,11787600	-0,88963200	2,03100000
H	-7,78286800	-0,24161100	1,86020400
H	-8,01603400	0,87793300	-0,41369200
H	-5,81550300	0,99519600	-1,64885200
N	-7,14686000	0,52593800	-0,04642100

Tableau 2: Totalité des énergies totales (E, en Hartree) et des paramètres géométriques en coordonnées cartésiennes (en Å) calculées au niveau M05-2X/6-311++G(d,p).

complexes $\text{Zn}^{\text{q}+}\text{Im}$	PBE0/6-311 ⁺⁺ G(d,p)	M052X/6-311 ⁺⁺ G(d,p)
$\text{Zn}^0\text{Im}_{2\text{a}}$	14,8434	9,5171
	20,264	15,5538
	26,0511	22,7923
	34,0102	28,792
	42,3448	34,4799
	47,5788	48,7985
	100,2076	84,8269
	116,6701	111,6993
	121,7633	113,3247
	565,5767	584,2711
	633,5472	639,6051
	649,7249	658,2193
	679,327	685,5055
	684,0938	692,6126
	746,937	767,2063
	749,9249	768,0873
	828,7369	852,6414
	830,6422	863,691
	862,9411	886,6696
	877,2046	907,1341
	922,7705	935,1424
	927,7273	940,9017
	943,2016	942,6205
	952,1112	956,9634
	966,841	966,574
	1091,1947	1096,7433
	1094,6253	1101,2216
	1115,848	1121,9321
	1123,653	1129,7617
	1164,5082	1167,275
	1198,2862	1197,6632
	1204,3128	1200,2752
	1208,2521	1207,0009
	1288,9875	1305,1017
	1294,1437	1308,2733
	1389,5907	1395,4203
	1394,3796	1404,1061
	1468,5975	1475,8933
	1500,2766	1508,0892
	1533,0246	1546,5663
	1536,045	1550,0531
	1585,8902	1606,2799
	1595,0334	1609,0114
	3259,3558	3275,4398
	3262,0042	3292,6496
	3264,7227	3300,5937
	3272,9157	3309,8792
	3276,9865	3322,134
	3290,3471	3337,3249
	3302,6022	3390,9585

	3694,7139	3736,1459
Zn ⁰ Im _{2b}	8,7494	17,7407
	25,867	31,0003
	33,853	32,0501
	39,3459	43,7768
	46,9347	67,7039
	63,3964	80,0963
	95,7662	82,8471
	115,1819	114,9554
	129,9433	134,9545
	565,2524	584,1303
	628,7295	635,8174
	650,0477	658,2702
	679,0101	687,0178
	684,4442	691,7011
	746,2432	771,4538
	757,4956	775,1003
	833,2038	864,3017
	836,5884	867,7805
	870,7913	891,9456
	875,7801	901,6046
	918,8089	925,6392
	920,8458	935,5566
	937,5758	946,5871
	949,5964	959,7984
	960,8607	966,0482
	1089,021	1095,701
	1093,1573	1100,8664
	1114,9501	1117,2199
	1124,7203	1133,5401
	1164,5897	1166,3767
	1196,9163	1197,6437
	1201,065	1199,6848
	1208,5082	1205,3276
	1288,9984	1305,0806
	1289,388	1305,631
	1385,8256	1396,1148
	1393,985	1400,5722
	1468,5534	1476,1569
	1492,3003	1499,1951
	1526,3784	1542,4321
	1533,4183	1547,4841
	1584,4408	1601,7137
	1588,966	1602,2972
	3257,8393	3288,0841
	3262,1266	3292,324
	3264,0817	3294,9243
	3267,512	3300,3789
	3274,839	3326,9871
	3290,9377	3333,2045
	3302,2971	3373,0494

	3695,4196	3723,7782
Zn ⁰ Im _{2c}	30,4239	16,7502
	42,6996	29,2298
	52,7398	38,7015
	58,2583	52,6463
	65,3263	62,0114
	66,355	62,8812
	82,7493	82,3846
	88,0805	93,4919
	121,0548	125,1241
	544,1529	550,8574
	550,4864	556,4109
	644,3864	650,7261
	646,1244	652,1247
	683,5485	690,7274
	683,6882	692,0726
	739,2708	756,1059
	745,3557	757,0503
	842,4278	889,4939
	852,774	892,9549
	871,4799	910,784
	880,4022	911,5945
	915,0259	929,8262
	917,1872	932,4199
	949,471	959,6522
	949,9673	960,1963
	1089,192	1097,0059
	1093,1453	1100,258
	1108,5081	1111,985
	1109,2305	1114,1743
	1163,7075	1168,0592
	1167,8931	1171,6524
	1196,6524	1195,4149
	1196,7576	1196,781
	1300,3889	1319,6467
	1301,526	1322,6857
	1388,2383	1397,4656
	1388,7084	1397,9137
	1460,3232	1467,958
	1460,6404	1468,3397
	1524,1762	1540,2959
	1526,5727	1542,4133
	1574,621	1596,1371
	1575,7387	1597,3681
	3257,4121	3265,2858
	3258,4703	3265,5726
	3262,9492	3300,2117
	3263,3317	3300,3065
	3296,7057	3325,7892
	3297,0125	3326,4046
	3697,4029	3742,6787

	3697,7418	3743,0318
Zn⁰Im_{2d}	15,0852	22,3982
	21,9484	29,1777
	32,8378	32,297
	41,971	44,7259
	49,5066	64,5421
	61,6861	66,9116
	96,2828	82,0938
	113,2592	111,918
	129,5528	142,7546
	562,7765	581,1941
	629,7828	590,0648
	649,0323	653,5886
	679,4375	656,3551
	683,37	686,6023
	745,5549	694,6102
	756,1753	778,895
	827,2974	781,778
	832,4085	857,5593
	871,0885	872,0346
	879,3666	910,515
	920,8612	912,9848
	922,5683	928,646
	941,9381	929,3676
	953,0668	960,4624
	977,266	961,687
	1089,1348	1097,2356
	1093,317	1100,2959
	1116,0366	1116,4073
	1124,6328	1117,5895
	1164,1156	1162,2271
	1197,0643	1167,7527
	1200,326	1192,9028
	1208,6517	1197,4834
	1288,6111	1300,0476
	1289,4571	1303,1866
	1386,194	1396,9926
	1394,7138	1398,6355
	1468,029	1467,6097
	1493,5346	1472,4224
	1527,0581	1538,9912
	1533,518	1543,4397
	1586,225	1592,7579
	1590,49	1596,994
	3256,9791	3290,5944
	3263,4359	3295,9636
	3269,3354	3297,0847
	3272,3245	3299,4143
	3279,4721	3329,0694
	3290,5061	3334,027

	3301,7344 3695,3234	3702,8915 3715,7771
Zn ⁺ Im _{2a}	35,4839 54,938 110,8962 117,2469 133,013 172,5183 226,1283 228,4345 622,2547 623,1495 659,1948 662,2802 695,1367 696,0851 765,2621 772,1145 853,0021 854,1199 880,7976 889,8211 938,0155 938,4361 962,6276 964,0121 1098,1338 1100,9641 1126,319 1129,187 1168,12 1171,0628 1212,0681 1213,1086 1294,5563 1296,2451 1386,8763 1388,1109 1482,3977 1482,5341 1555,6939 1558,3511 1597,02 1598,4644 3284,7045 3285,4579 3287,2138 3287,3183 3309,085 3309,2044 3668,335	35,0659 35,5307 71,6904 102,7042 118,7508 126,2339 172,773 229,8618 232,6233 633,0404 634,4698 667,7965 673,0129 707,0409 708,1698 788,2793 796,2196 890,2368 891,1873 917,3311 928,3675 948,0414 948,1162 977,0223 977,7298 1102,9649 1106,0945 1136,4971 1142,6647 1162,1171 1166,0411 1217,7788 1218,6521 1312,7637 1315,3081 1396,0226 1397,8915 1488,9486 1489,1125 1572,4176 1575,3022 1612,1742 1613,7249 3303,7498 3303,9175 3310,3252 3312,1558 3329,4281 3330,4458

	3668,93	3687,9709 3688,6656
Zn ⁺ Im _{2b}	18,8733	27,5726
	34,71	31,3271
	47,4808	65,1251
	108,3341	102,0306
	113,7048	114,663
	134,5055	118,0732
	171,0302	171,5997
	223,4495	226,652
	226,6019	232,1816
	620,3543	632,6851
	623,528	634,9929
	659,2881	667,3056
	661,8117	671,4306
	691,7409	704,1638
	696,3363	707,1232
	768,9231	785,9185
	772,1489	796,3489
	841,5991	884,2158
	855,0517	891,6174
	885,8225	914,3101
	892,0995	924,3977
	937,681	947,952
	938,4181	948,8327
	962,205	976,0973
	963,743	977,6035
	1098,29	1101,3625
	1100,7986	1105,043
	1126,8254	1135,0321
	1128,9275	1137,96
	1168,0565	1162,8761
	1170,6149	1166,5672
	1212,0226	1217,502
	1212,7833	1218,6833
	1294,2514	1310,2558
	1294,8203	1311,9709
	1387,138	1393,3831
	1388,3186	1394,9181
	1480,4309	1487,6616
	1482,2237	1488,1285
	1553,5692	1567,6907
	1556,7554	1572,7126
	1597,0763	1610,9793
	1598,4139	1613,5643
	3285,0653	3306,6719
	3285,7697	3312,2958
	3286,9238	3313,171
	3287,4849	3313,8927
	3308,8197	3329,4001
	3310,5965	3335,7082

	3667,6596	3688,4821
	3668,1766	3691,6337
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_2$	26,3452	14,711
	43,7662	37,1131
	43,9538	37,2732
	148,1523	138,4051
	148,5307	140,4495
	230,9996	216,1076
	232,0486	219,3333
	236,6353	236,7755
	418,0318	416,94
	629,919	635,7129
	630,543	636,3026
	654,2982	660,5708
	654,3442	660,7983
	741,3752	752,6823
	741,4314	752,7349
	772,95	791,0469
	773,4862	791,6241
	859,2616	892,8022
	859,3038	892,8891
	900,1748	927,8202
	900,3488	928,0026
	932,5611	942,8316
	933,056	943,2878
	981,0213	992,7605
	989,4931	1000,2555
	1110,0669	1111,5611
	1111,6887	1112,8868
	1140,2191	1145,7507
	1142,0275	1148,7191
	1164,7199	1161,0575
	1164,8771	1162,2674
	1236,7791	1242,0042
	1240,5722	1245,2579
	1304,8893	1318,4948
	1306,0233	1319,4403
	1364,1851	1370,9652
	1364,3581	1371,0441
	1488,4316	1494,1718
	1488,4538	1494,2018
	1564,3706	1577,8655
	1566,6652	1580,8566
	1620,8015	1634,9238
	1620,8561	1634,9843
	3284,4579	3282,2702
	3284,5021	3282,2869
	3285,55	3308,8415
	3285,6148	3308,8997
	3304,359	3327,0323
	3304,4148	3327,0867

	3615,2818	3628,4023
	3616,2045	3629,3739
Zn ⁰ Im _{3a}	10,925	4,2735
	12,9886	10,7727
	15,0748	16,485
	16,8651	20,8042
	18,7792	23,3256
	35,6316	27,6596
	38,0886	44,21
	48,0057	51,9661
	58,6642	65,3704
	85,5953	77,4852
	92,6846	91,4532
	98,6219	93,108
	124,0784	113,7936
	140,3656	133,5955
	141,8648	136,8787
	569,1158	584,9839
	634,4549	638,0458
	634,766	640,8285
	650,125	657,1795
	678,9845	684,3467
	682,6037	689,3122
	683,8548	691,2887
	746,2408	763,7371
	748,9241	768,0795
	763,6454	783,925
	825,4386	857,6643
	828,046	859,2915
	839,2217	874,1877
	859,6105	885,0081
	873,8203	897,4299
	878,9222	901,393
	921,9771	933,8239
	923,7662	937,1318
	931,1797	938,0939
	940,8419	945,9233
	949,135	950,9096
	954,6218	960,2798
	976,762	967,7752
	1002,0406	970,0068
	1089,9009	1097,2383
	1094,03	1099,2732
	1098,6386	1105,3451
	1116,9902	1123,7708
	1124,9768	1132,2158
	1125,4306	1132,7104
	1165,2478	1167,5748
	1198,6807	1199,9546
	1200,1494	1201,8395
	1209,0397	1201,9268

	1209,7997 1215,7562 1289,4103 1290,7286 1297,2823 1386,5497 1388,9773 1394,7816 1469,4385 1498,2741 1503,3571 1530,4267 1535,686 1540,6465 1587,1361 1593,7708 1600,4703 3189,7603 3238,3694 3253,2677 3258,5325 3266,4352 3271,7873 3272,084 3276,7048 3287,1344 3296,4169 3303,1398 3693,8127	1204,7482 1214,3989 1305,183 1306,794 1307,6391 1394,7631 1396,4319 1404,7445 1478,1035 1505,6439 1506,706 1544,4789 1548,1609 1551,6373 1606,1782 1607,2794 1609,4921 3285,5554 3288,0855 3289,908 3292,0296 3292,617 3297,8511 3300,4125 3321,7929 3325,7461 3331,3707 3355,7065 3740,923
$\text{Zn}^0\text{Im}_{3b}$	10,1152 13,88 23,5723 31,9383 32,7435 43,315 47,6543 55,601 59,2034 73,3555 78,0572 105,4526 110,9142 121,5182 140,454 562,9258 619,6464 638,8609 649,1278 677,1396 683,0904 686,6315	21,3061 29,1531 33,1022 47,9766 48,5383 56,828 61,4586 70,6576 83,5953 86,095 96,6329 109,9096 135,5214 142,7868 161,3967 580,5688 633,6241 644,4133 655,4844 686,0231 691,2961 695,5409

	719,2643	762,1991
	748,9051	772,8754
	756,3643	777,9819
	764,1822	787,4171
	830,0932	847,0318
	831,4858	859,0366
	842,431	860,6893
	872,5141	876,5246
	874,7775	903,1361
	916,2673	906,8011
	919,1225	921,4215
	923,3584	933,1235
	925,0064	933,4884
	933,0511	937,6481
	948,9967	961,2203
	954,4087	964,0692
	990,7416	968,7946
	1090,0292	1082,9284
	1091,134	1097,0771
	1093,8801	1101,3285
	1116,46	1125,3909
	1123,1973	1128,2178
	1124,8867	1130,5414
	1162,9528	1167,7724
	1168,9529	1177,4285
	1193,289	1190,8505
	1197,808	1193,8835
	1201,8051	1195,9537
	1209,9376	1205,2614
	1284,5656	1301,1578
	1290,4966	1302,2729
	1293,3195	1306,2389
	1383,444	1392,8208
	1387,9022	1393,5267
	1394,5448	1399,4403
	1466,9084	1470,8594
	1469,5509	1480,1536
	1496,005	1498,3393
	1529,7718	1536,5559
	1531,0313	1539,2769
	1533,962	1549,283
	1574,6607	1594,0871
	1585,595	1600,8792
	1593,8956	1605,1301
	3205,6981	3284,4716
	3247,944	3285,0464
	3256,407	3287,3594
	3260,2034	3292,7586
	3260,7078	3297,4688
	3266,0259	3300,4063
	3275,4335	3323,3823

	3291,8338	3323,7044
	3297,5262	3327,6877
	3300,9085	3469,1648
	3590,2138	3589,5638
	3695,6967	3739,5414
Zn⁰Im_{3c}	7,6677	9,2536
	13,8321	20,3526
	16,2514	23,1849
	24,8308	35,2597
	32,0748	40,9867
	38,844	50,1738
	44,1496	54,1797
	44,6019	59,564
	54,9116	63,6775
	57,8501	71,9736
	71,6185	82,7679
	77,2782	93,8088
	102,9975	104,3971
	120,8344	120,5693
	137,597	139,2691
	515,4883	556,6934
	560,8807	562,7268
	629,3514	634,8076
	644,7336	652,6278
	649,2917	653,4821
	678,8504	685,3466
	684,1528	689,6783
	685,0024	690,6317
	734,3672	761,0884
	744,1545	767,1923
	760,7049	779,7126
	810,5165	860,3455
	832,1899	860,5932
	839,2785	871,6411
	875,2081	895,0903
	906,3139	901,9122
	907,4581	922,8455
	917,9192	924,9102
	919,5118	930,5087
	922,5024	938,671
	939,9534	945,0067
	950,1877	960,8526
	950,6319	961,3531
	968,1162	966,9098
	1086,3512	1092,1196
	1088,8518	1096,9454
	1092,856	1101,0674
	1114,1937	1118,3777
	1117,1736	1119,6767
	1141,0303	1147,156
	1164,5491	1168,1847

	1166,3798 1185,6571 1196,02 1201,2227 1202,2817 1289,3353 1293,6756 1294,7034 1387,2299 1394,0554 1395,4454 1460,2776 1467,8358 1494,3678 1521,8153 1527,4042 1532,8285 1581,6318 1583,6328 1590,5217 3236,1181 3243,7122 3261,0781 3262,7401 3263,3068 3272,3559 3288,8075 3292,573 3293,1738 3302,1815 3695,9262 3700,5417	1170,1382 1188,0259 1196,8064 1198,8038 1202,4381 1308,58 1311,3993 1311,7032 1398,4598 1401,2695 1404,1945 1466,4969 1474,1518 1504,109 1534,4985 1542,5082 1548,7591 1599,7312 1601,7024 1607,4308 3270,125 3289,7729 3292,8331 3296,0423 3299,1387 3307,1747 3327,3307 3328,4728 3335,1396 3415,9183 3740,3016 3748,1439
Zn ⁺ Im _{3a}	27,9685 30,1507 31,9072 32,7176 40,8465 45,1943 112,6595 114,9799 116,2042 155,8822 157,0559 164,9164 201,3898 201,6467 219,9331 609,9875 610,441 610,6497 658,0748	25,3468 27,724 34,8493 35,465 42,7691 52,4721 107,886 114,8213 119,677 159,0048 160,2472 178,3894 214,4982 214,7385 232,402 619,0207 621,5077 623,8286 662,8109

	658,5243	664,0399
	659,0255	666,3421
	688,4915	694,1013
	688,7878	694,493
	689,3179	696,5243
	763,8202	781,7741
	764,3864	783,8691
	767,4175	787,9605
	852,8943	885,9265
	853,1787	886,8343
	853,2742	892,8656
	882,9792	910,659
	883,6688	913,2946
	889,065	919,3435
	937,2239	948,8284
	937,6048	949,4421
	937,7174	950,5602
	957,8468	973,6089
	958,8235	974,7621
	959,397	975,436
	1095,4255	1099,5866
	1096,1855	1100,6109
	1098,8834	1103,4808
	1119,847	1125,4206
	1121,5077	1127,2895
	1123,6203	1131,2879
	1168,1158	1163,8681
	1168,4345	1164,3305
	1171,3921	1168,239
	1206,4345	1211,2818
	1207,287	1211,9269
	1207,4227	1214,8322
	1290,5552	1304,5687
	1291,0037	1305,2895
	1291,5648	1308,0917
	1390,5091	1396,8564
	1391,0071	1397,8677
	1391,2805	1401,5716
	1478,7757	1484,3343
	1479,2866	1484,6799
	1479,3084	1486,0416
	1549,7627	1563,6352
	1549,9336	1565,1444
	1552,6663	1567,7208
	1592,4258	1609,0475
	1593,1327	1609,8223
	1594,2598	1611,4567
	3282,1215	3296,1595
	3282,3059	3298,8587
	3282,407	3301,5171
	3284,3963	3306,9191

	3284,7023 3284,9109 3306,1985 3306,2606 3306,6362 3676,9741 3677,2509 3677,7775	3310,1497 3314,3058 3323,3118 3333,9902 3338,523 3710,4991 3712,3603 3712,947
Zn ⁺ Im _{3b}	13,1714 19,1584 22,1401 34,1166 41,2251 60,395 89,2307 92,0128 111,5954 124,1688 145,6358 160,1812 187,6625 224,4908 255,2938 598,496 619,1223 643,9878 655,1253 658,7121 673,2688 687,0111 691,5138 760,4087 765,9134 776,622 833,8587 852,1906 854,7245 874,4354 880,7418 888,9401 916,2415 937,8049 938,3167 958,1737 961,9772 972,903 1095,1317 1098,3587 1107,9462 1120,1796 1125,0871	5,8821 18,4199 27,8481 34,622 38,6646 67,138 84,1518 85,1286 106,1902 114,034 134,1675 159,3041 186,253 227,9934 250,1132 614,1488 629,5766 650,3171 664,7793 665,0627 681,644 696,2983 697,9449 780,3912 782,565 798,7122 869,3382 884,4342 890,875 906,776 910,6432 918,5673 929,5107 948,6449 949,1495 969,5749 975,6122 985,0332 1097,6449 1100,7349 1112,6603 1116,2902 1133,4046

	1128,4167 1153,9847 1169,1063 1177,568 1201,1499 1209,6882 1211,1056 1245,0137 1293,8727 1294,1838 1320,1962 1382,3774 1388,8065 1396,152 1474,2634 1481,6746 1525,2256 1543,4063 1555,3073 1561,249 1591,4567 1596,9113 1631,5482 2704,7336 3276,9689 3280,1939 3280,5212 3283,7248 3285,5123 3287,145 3303,4093 3306,2641 3308,8561 3672,3741 3684,4546	1133,5694 1143,6567 1162,2029 1171,4599 1194,7005 1207,5712 1215,261 1249,0446 1309,641 1309,7284 1330,0267 1390,6531 1394,6531 1403,6307 1481,3367 1487,7239 1530,4402 1559,1224 1570,1888 1577,0178 1610,0068 1613,0286 1636,1247 2819,7929 3291,7657 3299,8616 3301,5083 3302,1897 3305,9342 3307,8455 3327,8395 3329,8153 3333,6229 3699,5765 3718,4
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{3a}$	26,0523 27,6494 31,8222 35,2238 44,6945 51,0347 131,558 132,7429 143,0245 197,5601 202,6952 214,5824 214,8237 312,3124 318,0597 631,4789	24,4298 25,6854 33,1471 41,7362 44,8988 68,77 126,3067 128,44 132,4981 189,3195 198,4324 203,1895 220,6129 319,2428 331,1263 638,839

	631,7818	639,0485
	633,6272	641,2663
	664,7928	672,419
	665,0406	673,0804
	665,7439	673,5234
	723,6443	732,6492
	723,8087	738,8386
	724,1804	745,1828
	775,0931	790,2759
	778,4115	796,0041
	781,7395	804,4688
	852,2314	887,7957
	853,889	890,8391
	855,3941	892,6292
	893,4748	917,965
	895,8351	921,6507
	898,0303	927,5058
	937,8427	947,4813
	937,9112	948,2993
	938,1697	948,6453
	976,9784	991,7704
	980,4179	995,0934
	980,6703	995,336
	1106,9004	1110,0174
	1107,3026	1111,3357
	1109,5981	1113,9749
	1134,8967	1142,422
	1136,0594	1143,5472
	1136,9749	1148,4089
	1166,7297	1161,4305
	1168,8063	1163,9988
	1172,2783	1167,9543
	1225,9886	1231,8032
	1226,5342	1233,4298
	1227,7843	1234,4503
	1299,6582	1316,2508
	1301,1026	1317,0151
	1302,4729	1320,3063
	1377,1814	1382,6192
	1377,8879	1386,4174
	1378,5375	1387,5812
	1484,8567	1492,2906
	1484,9655	1492,5214
	1485,1091	1493,2597
	1563,8637	1579,6754
	1565,0201	1581,9452
	1569,8302	1587,8813
	1607,9278	1621,7306
	1608,1158	1622,6516
	1609,0358	1624,433
	3285,7436	3290,2557

	3285,8743 3287,2608 3288,1126 3288,7116 3288,9954 3307,7322 3308,0415 3308,7001 3639,4573 3639,8988 3640,9313	3293,9071 3295,3199 3297,473 3305,117 3307,2619 3318,5665 3318,6282 3327,2676 3657,9815 3661,5034 3662,6677
Zn ²⁺ Im _{3b}	19,4988 22,9225 23,5569 37,2198 48,3234 52,1888 105,0778 106,2967 135,5688 148,2532 157,807 229,1904 234,564 252,1653 431,2098 630,4375 631,3198 638,2811 644,5115 658,3748 672,7367 713,0241 730,5704 760,8986 771,3496 774,4245 833,4105 851,4576 857,5072 890,888 892,1079 897,1816 906,2997 935,6802 939,8821 945,7961 984,6575 1006,238 1084,8118 1111,0002	9,6621 18,2463 23,0437 29,2979 41,5031 47,0851 94,0337 94,8447 128,0227 134,7198 149,6286 216,3941 221,0347 249,3513 427,6569 637,0949 638,9855 645,3349 650,0179 664,8316 678,9112 722,7097 743,1306 773,2532 790,2956 790,3762 860,5972 883,0395 891,5902 914,224 918,056 919,2053 921,1503 945,6809 950,7626 956,467 996,7542 1016,0035 1087,4119 1111,9327

	1112,403 1126,2102 1140,1624 1145,5143 1165,9823 1167,6962 1170,8225 1208,2008 1220,2124 1236,9372 1262,2426 1269,7438 1306,212 1315,7476 1369,0532 1370,461 1396,8914 1488,2598 1489,3231 1521,1781 1545,8342 1568,7422 1576,0291 1582,4985 1616,7847 1663,6847 2645,0439 3260,4379 3269,126 3287,0378 3288,145 3289,8318 3300,0774 3304,2416 3308,2486 3318,4267 3630,1978 3651,6474	1112,6702 1134,8801 1137,2554 1146,6693 1150,2059 1158,0872 1163,3533 1207,176 1214,8321 1241,8418 1267,9805 1273,4543 1321,2274 1324,9675 1372,0489 1377,8093 1401,466 1497,0479 1497,7358 1529,7183 1545,0589 1584,2769 1590,6332 1598,9359 1632,6356 1672,3945 2759,8131 3270,1549 3288,5322 3303,1897 3304,2193 3309,5814 3315,1152 3322,875 3324,1313 3344,298 3644,8386 3667,5297
Zn ⁰ Im _{4a}	7,7235 17,151 24,9441 30,1559 31,4773 37,8594 44,0552 48,6608 57,1426 64,415 76,1797 101,7065 105,8825	16,5942 26,478 33,1749 37,1077 42,4782 45,4586 50,2704 53,7155 71,1876 73,6623 85,7302 96,9997 100,0882

	118,6664	116,3712
	122,0823	120,2332
	127,7905	126,8908
	135,7114	131,2836
	138,9235	135,3703
	147,1577	147,1782
	148,931	149,1181
	165,7875	162,2692
	634,5075	641,6721
	636,4464	642,921
	639,7592	644,9158
	639,9659	646,2117
	679,8329	687,592
	682,3422	690,9352
	689,2499	695,7801
	689,9307	696,9061
	758,155	779,1452
	760,3783	781,8851
	760,9878	782,1415
	765,3756	791,0579
	830,974	844,1556
	837,8318	860,3665
	843,0281	867,1847
	844,7241	875,4371
	864,327	880,56
	866,5294	889,4344
	867,0775	892,011
	869,2063	897,0509
	900,7358	908,0234
	902,8226	917,8457
	911,2235	925,0972
	918,3728	927,2417
	935,887	944,3698
	936,0511	948,4353
	940,4419	952,5378
	942,7542	955,7663
	951,1417	958,5717
	955,285	967,078
	985,5648	977,8788
	993,027	978,6086
	1093,9407	1100,4624
	1098,4838	1105,8089
	1101,1727	1107,6276
	1102,6982	1109,8011
	1120,7634	1127,2028
	1121,3366	1131,2137
	1123,6653	1131,8297
	1124,6681	1133,8569
	1196,2621	1188,8485
	1200,2597	1197,1157
	1202,2727	1200,4655

	1207,0539 1215,2838 1216,4624 1218,8029 1221,0538 1290,3165 1292,4891 1297,4624 1300,1803 1384,4121 1384,8716 1386,6939 1387,4708 1497,0319 1497,5085 1499,5444 1501,0204 1540,9722 1541,353 1543,1615 1545,5617 1586,7365 1588,9725 1591,2874 1592,9444 3167,2793 3206,7225 3233,3777 3250,7831 3258,8326 3262,7297 3266,0883 3266,2229 3267,334 3268,4031 3269,269 3271,4345 3297,25 3297,3488 3297,6544 3298,1889	1205,1078 1215,3444 1220,0289 1221,4158 1224,8348 1305,034 1307,0785 1311,2653 1313,2318 1391,3393 1393,1041 1393,8707 1396,1134 1502,6169 1504,7712 1506,6185 1508,5716 1553,2818 1553,7956 1556,3799 1557,7117 1600,6878 1604,3595 1607,3949 1607,7542 3271,8185 3273,9597 3280,2001 3283,0973 3295,1925 3297,9209 3300,1199 3302,3862 3303,16 3324,9594 3328,5372 3328,6256 3329,0822 3340,9738 3358,9601 3377,629
$\text{Zn}^0\text{Im}_{4b}$	3,4299 6,6356 8,7762 13,5445 17,8767 21,7399 24,0867 28,9133 33,0654 35,7257	4,3266 9,4091 12,4202 13,2897 19,969 21,9627 30,4431 32,8759 38,6997 42,988

	38,4416	47,645
	48,0401	52,4509
	74,4764	80,9903
	75,5692	87,9108
	82,2727	92,709
	89,857	104,3535
	116,5581	124,577
	119,3255	127,542
	127,1236	138,6756
	130,3166	140,9104
	147,2429	160,707
	588,6351	572,019
	643,4031	637,2889
	644,3805	637,4704
	644,4727	639,2703
	658,0216	650,2244
	687,7197	679,9564
	687,9126	680,1946
	688,8038	681,187
	691,6916	684,2966
	766,5688	749,8095
	774,3286	754,4576
	775,6583	757,4888
	782,1763	758,2342
	858,9164	830,3561
	861,552	831,3925
	862,8236	835,2552
	866,6326	836,4633
	889,0901	861,3516
	889,7032	863,4884
	890,2648	865,4969
	903,9917	877,4707
	938,0507	924,1543
	940,8436	927,9266
	943,1174	929,8262
	948,4124	934,4815
	953,5282	940,2303
	961,0825	949,2457
	962,7877	953,1746
	966,5282	956,006
	970,3018	1007,2043
	986,3936	1032,6612
	993,3591	1044,5575
	1099,7379	1092,8878
	1101,168	1094,4322
	1104,3812	1099,243
	1107,3604	1102,2491
	1124,1039	1117,7214
	1131,1332	1123,0547
	1132,571	1124,7261
	1133,623	1126,2199

	1167,2778 1199,044 1201,7928 1202,7825 1204,5428 1213,8533 1219,8685 1221,5128 1307,281 1308,4315 1311,227 1311,5238 1395,7669 1397,1699 1398,2057 1403,3772 1478,9366 1512,2973 1513,8458 1514,5359 1549,5049 1552,5886 1556,8486 1559,6555 1606,3764 1612,1169 1614,0881 1616,5741 3181,893 3240,7843 3279,6116 3282,1841 3292,357 3295,2669 3296,5116 3299,175 3301,688 3302,3961 3316,3494 3323,5162 3328,3362 3329,0598 3333,6002 3735,2714	1165,9982 1199,4353 1204,2767 1207,162 1209,7952 1216,4807 1219,2443 1222,1237 1289,5553 1295,663 1299,9303 1301,2978 1387,6787 1389,2436 1390,0272 1394,5755 1470,0898 1505,3237 1507,3371 1509,4548 1536,4291 1537,3635 1543,8619 1546,8984 1587,3402 1602,3875 1603,8479 1607,3532 3059,0122 3108,7016 3181,3543 3257,1529 3263,0978 3264,7876 3267,3429 3270,3943 3271,38 3273,9953 3276,7095 3289,7513 3294,9587 3296,5775 3303,4766 3693,2135
$\text{Zn}^0\text{Im}_{4c}$	5,9671 7,2224 14,2592 18,4982 21,9169 24,1817 29,4059	5,542 8,2018 15,8956 24,0188 29,6616 32,9578 37,2824

	36,923	40,4519
	41,0793	45,8386
	46,3328	49,085
	52,5562	52,1329
	54,9483	56,021
	60,6329	63,8064
	65,9617	68,2378
	83,462	74,1741
	101,3523	83,9221
	111,6514	98,0823
	116,2153	114,5474
	126,1735	122,0363
	132,0843	129,2944
	134,887	142,0958
	564,2686	572,8257
	571,4505	576,6363
	634,3809	635,6863
	635,334	640,3829
	649,4884	655,3721
	652,7249	658,4198
	680,2087	685,8049
	683,6337	686,638
	684,1602	690,6583
	686,2564	693,5241
	740,8631	761,965
	746,2883	764,9718
	746,6081	773,7788
	763,2977	781,9665
	825,8301	858,8889
	828,8221	859,841
	829,0354	865,5133
	860,4354	881,4111
	863,6302	893,6867
	876,6393	908,1525
	882,7313	911,5146
	918,2244	912,3899
	922,3176	913,0423
	923,703	935,8891
	929,7675	937,5278
	933,012	942,3685
	937,5244	943,0713
	947,2581	958,8819
	948,2974	959,6565
	953,934	962,5015
	961,9083	965,4856
	978,1907	967,4562
	1091,2435	1096,7028
	1091,6993	1098,4125
	1094,9577	1100,7225
	1095,9961	1102,373
	1111,2567	1117,2304

	1115,9977	1121,0675
	1123,6216	1134,2711
	1140,9306	1142,9028
	1164,6071	1166,9175
	1167,2609	1171,1258
	1191,9019	1187,8487
	1198,7464	1196,0305
	1199,5856	1199,6068
	1204,8417	1200,4027
	1210,0778	1204,0672
	1215,0745	1211,4476
	1288,9281	1304,3918
	1292,0734	1307,7872
	1294,6974	1310,3618
	1302,293	1315,7628
	1386,3613	1394,7407
	1389,7021	1395,843
	1393,7574	1399,6889
	1394,5603	1402,7719
	1468,529	1476,0006
	1468,8126	1476,3962
	1498,9043	1500,3382
	1503,627	1509,2329
	1533,179	1544,0915
	1534,2011	1548,6051
	1536,2124	1550,4881
	1541,7485	1551,8756
	1583,0439	1603,2384
	1586,2366	1604,2006
	1593,2188	1606,2987
	1599,4037	1610,2391
	3210,7422	3238,5547
	3230,7277	3276,308
	3255,1859	3286,6587
	3255,7798	3294,0058
	3260,2438	3294,4559
	3263,4455	3297,917
	3264,1525	3304,1844
	3271,2946	3307,9803
	3272,8902	3322,5389
	3276,471	3324,0467
	3290,2957	3337,0839
	3291,6508	3339,1915
	3300,1646	3374,3651
	3302,9233	3397,6218
	3692,6363	3726,2365
	3694,8134	3741,4226
Zn ⁺ Im _{4a}	19,1028	16,662
	26,7251	21,3929
	28,0844	28,0699
	31,5716	32,8171

	39,8105	39,7895
	41,0275	43,6246
	43,0801	46,5055
	48,6771	48,8295
	55,6259	62,6438
	67,6444	95,0858
	94,7725	110,3672
	103,3589	111,5286
	115,4411	119,4033
	116,8766	126,1013
	123,1437	137,92
	133,2381	140,3657
	157,0554	170,8969
	165,6904	178,315
	184,4663	193,7246
	188,6592	199,7794
	211,5411	223,234
	593,9312	604,7051
	595,7989	612,4911
	598,3161	613,4002
	600,8525	615,1251
	653,2371	658,6982
	654,1812	662,865
	656,2417	664,4647
	658,5308	667,1562
	685,9014	693,576
	686,8751	694,5368
	687,6705	696,0171
	688,386	696,5449
	758,4291	777,5718
	759,2658	780,0161
	762,8049	781,0086
	765,2491	785,9734
	852,4715	885,3447
	852,7039	886,705
	853,4722	888,0618
	854,9372	888,212
	879,6368	909,8202
	880,8437	911,227
	888,7873	916,3239
	893,2725	924,8855
	924,1509	940,4735
	928,5059	942,2269
	935,7949	949,1899
	936,898	949,7756
	949,4616	963,0809
	951,1066	964,7426
	955,7116	971,5023
	957,3353	972,416
	1087,5069	1093,2737
	1090,1313	1095,5212

	1093,3887	1099,2298
	1095,6544	1102,2073
	1114,7806	1120,9391
	1116,8397	1125,7409
	1117,9815	1128,1429
	1120,3912	1132,5774
	1161,9058	1160,5328
	1164,0782	1162,3576
	1166,7014	1164,7776
	1169,1602	1169,3849
	1192,871	1197,6629
	1196,3363	1199,1716
	1203,3002	1208,9912
	1206,0992	1209,8061
	1281,1668	1298,1732
	1283,4565	1301,4923
	1284,0694	1303,9961
	1288,0736	1306,4186
	1389,8567	1397,4871
	1390,2039	1400,2344
	1391,5459	1401,2088
	1393,2549	1402,2208
	1472,1166	1477,6942
	1474,3741	1479,6434
	1476,2981	1480,1338
	1478,0568	1483,6772
	1535,2555	1551,5425
	1539,3456	1553,1964
	1543,5525	1557,35
	1546,9367	1559,1067
	1582,9757	1602,5882
	1586,0467	1603,7604
	1591,4611	1608,2263
	1592,617	1610,5639
	3269,0514	3284,7716
	3272,3767	3298,5811
	3272,9751	3300,2792
	3275,5086	3302,0153
	3278,9823	3302,5059
	3282,0188	3304,9601
	3287,3839	3305,7823
	3293,6533	3315,7056
	3297,9033	3320,9736
	3299,2702	3327,8565
	3303,9764	3329,717
	3308,2628	3333,7915
	3680,46	3705,9898
	3681,0977	3718,3432
	3681,8426	3719,0037
	3682,8347	3719,8701
Zn ⁺ Im _{4b}	7,9361	8,4691

	10,2502	10,1122
	18,9106	22,8311
	21,2281	24,5638
	25,4815	26,8565
	28,5993	32,6346
	38,7455	37,087
	43,0236	41,9805
	62,6347	70,4666
	84,3402	81,6551
	87,6155	83,141
	88,5497	85,9285
	92,47	87,5711
	125,3466	113,463
	126,3768	114,2823
	152,0807	133,8006
	156,4571	148,0273
	162,3145	160,3155
	203,6987	195,7847
	242,8294	242,4739
	252,2393	244,9449
	594,9494	607,5892
	595,8771	610,9553
	642,6742	649,1768
	644,08	651,4965
	654,586	660,6956
	654,8012	663,0861
	672,4491	678,7639
	675,5588	683,7845
	686,6109	694,1799
	686,7646	695,1887
	758,549	782,5466
	759,4011	782,8915
	770,7067	789,5378
	779,5998	804,6767
	833,1868	871,7591
	833,6436	873,771
	853,0538	885,3265
	853,9017	887,3039
	872,5772	902,413
	879,824	908,6049
	880,0704	909,0854
	883,0228	917,1417
	918,6573	932,2768
	918,7541	933,1313
	937,897	948,1424
	938,1157	948,3303
	957,045	969,0122
	957,1459	969,2657
	970,3989	980,9908
	971,6263	982,6055
	1093,956	1093,4464

	1094,4614	1093,7978
	1105,3	1105,9932
	1107,9137	1107,5153
	1118,4153	1110,572
	1118,5151	1113,3941
	1125,4027	1131,0497
	1129,3562	1131,6452
	1140,9683	1132,4345
	1141,3082	1137,7042
	1172,4036	1169,581
	1173,0416	1170,3173
	1199,8489	1194,3914
	1201,2457	1196,668
	1206,8276	1206,1918
	1207,5011	1206,3757
	1241,9237	1247,0031
	1242,3225	1248,5714
	1292,8941	1308,6977
	1293,0421	1309,6403
	1317,2753	1326,8716
	1319,753	1330,6674
	1383,0046	1387,7304
	1384,3026	1391,9577
	1395,2812	1403,1005
	1395,4946	1403,1874
	1473,7192	1481,4312
	1473,8584	1482,6925
	1523,7553	1527,1023
	1524,4206	1528,4229
	1542,1924	1557,8165
	1542,6251	1558,4365
	1559,1118	1573,9018
	1561,7264	1578,055
	1590,6212	1609,6192
	1590,7305	1611,0019
	1627,7871	1632,0419
	1628,5574	1633,9365
	2776,8903	2892,2113
	2790,9405	2904,407
	3276,0839	3300,3615
	3276,5588	3300,9931
	3279,6448	3301,6932
	3279,8775	3303,6436
	3280,8404	3305,8709
	3281,7861	3306,3043
	3283,636	3308,9652
	3284,0664	3309,0932
	3303,8606	3327,6743
	3304,0959	3331,8208
	3306,0168	3336,239
	3306,6122	3337,8511

	3685,8532	3716,2143
	3686,1203	3722,8392
Zn ²⁺ Im _{4a}	24,6935	20,498
	26,3667	24,1574
	28,6131	30,0267
	30,4129	31,2559
	33,9997	35,4025
	37,4839	37,7739
	39,0263	41,1656
	40,4843	47,8817
	54,2427	61,6888
	122,5636	115,1606
	126,8639	118,1598
	128,0511	120,2752
	158,2191	153,6192
	179,8738	175,5697
	186,0109	179,3032
	188,1299	183,1678
	195,9992	193,0701
	198,4343	198,2025
	265,172	263,4458
	267,8798	266,5297
	274,6815	275,5826
	628,291	637,4339
	628,5188	637,972
	628,8242	638,8029
	630,9463	640,7556
	666,801	672,7902
	667,2486	675,0857
	667,8659	675,3837
	669,9531	677,583
	706,4689	711,3714
	707,5259	714,6628
	707,9474	716,9963
	708,4078	717,3253
	775,2141	789,5498
	776,3643	798,1293
	778,744	799,2921
	780,529	804,8352
	847,987	885,6829
	849,4912	887,3912
	850,0761	889,7804
	855,0862	893,5727
	890,5496	915,9967
	891,8337	922,226
	892,5156	922,7669
	894,1408	925,9311
	939,5041	949,5971
	939,7397	950,1603
	939,8882	950,3944

	940,0404	950,4825
	970,873	983,81
	972,3464	984,6967
	972,6004	985,3793
	972,8894	985,601
	1102,5894	1106,058
	1103,6643	1107,0198
	1103,945	1108,503
	1107,2116	1110,9512
	1129,2025	1135,5118
	1130,0269	1138,0077
	1130,4337	1140,2655
	1132,2203	1140,9246
	1169,1781	1162,8865
	1170,2959	1164,5161
	1171,2232	1166,8863
	1174,5098	1170,9494
	1217,0943	1220,9409
	1217,7468	1222,6161
	1218,4717	1223,5217
	1218,9401	1224,7428
	1295,1761	1311,8431
	1295,8797	1312,6932
	1297,1633	1314,0784
	1297,9554	1315,0965
	1384,394	1391,1777
	1385,1047	1392,9708
	1385,4612	1395,2134
	1386,5019	1396,1562
	1481,5896	1488,3772
	1481,9295	1488,5067
	1482,1858	1490,0944
	1482,5123	1492,4841
	1559,9351	1575,9092
	1560,909	1577,7548
	1561,0601	1578,0547
	1566,3229	1583,2294
	1600,4093	1616,0777
	1600,6972	1617,6877
	1601,1609	1617,9768
	1602,5615	1619,5053
	3281,0665	3300,4535
	3283,2355	3301,2058
	3284,0493	3303,9589
	3286,3296	3305,3849
	3287,8233	3307,5985
	3288,4891	3310,3393
	3289,7539	3311,5444
	3290,8665	3312,9931
	3306,6777	3323,8032
	3307,3116	3325,952

	3308,2476	3326,7952
	3308,828	3331,8704
	3653,3895	3674,4575
	3654,0688	3675,6145
	3654,6918	3676,8171
	3655,5384	3680,0266
Zn ²⁺ Im _{4b}	10,7359	9,4265
	16,5672	14,6861
	19,8045	18,831
	28,6438	26,912
	29,8268	29,7281
	41,4928	36,5491
	44,0086	38,9523
	53,9101	48,7875
	55,9664	49,8968
	97,8407	88,9711
	107,0164	97,2749
	113,6626	104,2923
	127,081	113,5393
	142,458	134,6397
	146,8919	137,5795
	158,4429	149,8373
	162,2412	153,4169
	231,0012	217,8924
	240,4541	226,4177
	274,505	265,2082
	439,7977	432,363
	630,2971	638,921
	630,6497	639,6151
	645,1926	652,1899
	645,8565	652,3636
	646,4868	652,8434
	646,7259	652,969
	675,523	682,7073
	676,1052	684,1515
	706,9876	709,4968
	707,5008	719,1348
	766,0366	783,9096
	766,7122	786,4498
	770,9216	787,5496
	771,3253	793,7553
	836,403	870,2608
	837,0508	872,4155
	851,2432	886,6789
	851,4411	887,001
	886,5704	901,6726
	886,8951	903,7601
	890,8793	909,9886
	891,2471	916,1045
	892,7074	917,1904
	894,6514	921,3323

	942,0436	952,7163
	942,3621	952,7844
	953,5805	963,8634
	953,6768	963,9379
	1003,1914	1014,1761
	1013,2939	1022,8423
	1084,9377	1088,7426
	1085,042	1088,899
	1115,0191	1120,9585
	1118,302	1124,6544
	1125,2922	1136,2498
	1125,3657	1137,1059
	1143,5229	1149
	1144,8837	1149,5083
	1167,5968	1159,0429
	1167,7109	1159,6217
	1198,4456	1187,258
	1199,9027	1188,8008
	1206,376	1211,453
	1207,6875	1213,1323
	1257,9176	1237,2286
	1259,9502	1240,5833
	1265,5128	1275,5861
	1265,8575	1275,8779
	1276,3234	1281,6988
	1276,7594	1283,7373
	1326,0019	1333,1971
	1326,8922	1335,3607
	1372,7492	1376,7778
	1372,809	1377,6395
	1397,0343	1402,465
	1399,0661	1405,6047
	1488,3843	1497,3071
	1488,6637	1499,3272
	1524,0376	1535,1819
	1528,8949	1540,9279
	1552,5525	1554,6664
	1553,2612	1556,147
	1571,9253	1585,4657
	1572,8798	1588,4945
	1579,9562	1597,811
	1580,2133	1599,2146
	1667,129	1676,325
	1667,4477	1676,8648
	2347,0383	2376,1739
	2364,9859	2393,0673
	3260,8392	3270,768
	3261,5695	3289,4904
	3269,4513	3293,5023
	3269,9048	3294,793
	3289,5992	3310,4454

	3291,046 3299,9934 3300,0301 3303,5726 3303,9402 3318,3548 3318,4396 3656,7582 3656,8965	3312,6124 3313,2072 3323,0406 3323,0944 3325,2083 3340,4307 3341,5511 3673,5775 3680,9821
$\text{Zn}^{2+}\text{Im}_{4c}$	14,6734 18,7985 21,016 28,0276 31,5972 37,8086 45,7985 49,8109 57,0459 103,9566 111,8202 130,7852 134,1303 148,9004 167,8614 199,2357 207,7449 217,1933 228,4317 304,1903 340,5297 618,7666 630,7699 632,2694 648,7985 661,0353 665,2301 665,7728 670,4042 692,5174 716,6645 718,1849 768,8831 773,7019 777,7994 781,3282 828,2387 839,5231 846,6584 852,4314 855,3982 883,1019	10,3527 14,1439 21,5104 24,8761 31,2757 34,5719 43,0681 46,1338 56,7217 99,1987 105,2387 123,3225 134,6938 139,3917 160,0628 191,3629 198,8257 206,862 232,7762 312,6791 351,8385 630,7223 638,1307 639,7981 654,5011 669,7431 671,7973 673,0028 677,3587 702,2939 725,5724 732,0952 785,4018 789,6078 793,6396 797,5903 857,8821 873,1508 882,1327 887,6261 893,8705 910,0588

	885,3745	911,9601
	894,4447	919,1542
	895,6841	920,4798
	938,5362	948,407
	938,9306	948,7699
	940,4679	951,1816
	970,6354	983,4564
	977,1322	990,999
	979,3086	993,0797
	991,4985	1006,2536
	1098,881	1103,9709
	1106,5383	1108,0485
	1108,383	1111,015
	1114,2644	1122,2184
	1124,989	1133,8063
	1131,6951	1139,1623
	1134,6452	1140,896
	1135,2651	1141,749
	1165,995	1162,1385
	1168,4703	1162,3228
	1171,0665	1166,3482
	1189,5866	1189,8199
	1209,9741	1213,4415
	1225,2037	1230,3647
	1225,5623	1231,8993
	1260,2011	1271,4001
	1280,0888	1290,364
	1300,3872	1314,9964
	1301,4316	1317,2201
	1319,3973	1331,6831
	1352,7262	1345,5563
	1377,3007	1379,9347
	1380,0187	1385,497
	1380,3679	1387,4695
	1427,6979	1419,9276
	1479,1554	1488,999
	1484,4172	1490,5867
	1484,6955	1491,9466
	1521,3185	1530,4067
	1546,592	1564,6288
	1554,9603	1572,2872
	1564,4067	1579,3984
	1568,0479	1584,2188
	1596,3831	1613,3918
	1606,4818	1619,9079
	1607,3171	1621,8787
	1651,224	1651,6901
	1777,4901	1863,8999
	3278,1938	3294,1098
	3279,507	3298,8449
	3281,6598	3299,3463

	3285,5287	3302,3233
	3286,4269	3303,2054
	3286,8493	3303,7303
	3288,8003	3310,9358
	3289,8307	3313,135
	3301,3049	3322,8273
	3308,7976	3325,5397
	3308,8756	3325,5982
	3309,063	3336,7869
	3646,1987	3668,7301
	3646,9937	3672,7909
	3671,6591	3697,6685

Tableau 3 : Fréquences harmoniques des complexes $Zn^{q+}Im_n$ (q =0, 1, 2; n=2, 3, 4)

Tableau 4: Plus bas états électroniques des clusters $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ et leurs énergies d'excitation verticales (E, eV). Ces énergies sont données par rapport à l'énergie de l'état fondamental respectif. Nous donnons également la promotion d'électrons pour la transition correspondante.

$\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$	State	E	Electron promotion
Zn^{+q}Im			
$\text{Zn}^0\text{Im I}$	X^1A	0	
	2^1A	5,16	HOMO $\rightarrow$ LUMO & HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
	3^1A	5,39	HOMO $\rightarrow$ LUMO
	4^1A	5,58	HOMO $\rightarrow$ LUMO & HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
	5^1A	5,66	HOMO $\rightarrow$ LUMO & HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
	6^1A	5,82	*** a)
$\text{Zn}^0\text{Im II}$	X^1A	0	
	2^1A	5,31	HOMO $\rightarrow$ LUMO
	3^1A	5,51	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
	4^1A	5,70	*** a)
	5^1A	5,87	*** a)
	6^1A	6,07	*** a)
Zn^{+}Im	X^2A	0	
	2^2A	3,15	HOMO-1 $\rightarrow$ HOMO
	3^2A	3,94	HOMO $\rightarrow$ LUMO
	4^2A	4,1	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 & HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
	5^2A	4,72	HOMO-2 $\rightarrow$ HOMO
	6^2A	4,78	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1
Zn^{2+}Im	X^1A	0	
	2^1A	1,31	HOMO $\rightarrow$ LUMO
	3^1A	3,35	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO
	4^1A	5,31	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
	5^1A	5,55	HOMO $\rightarrow$ LUMO+2
	6^1A	5,96	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO
$\text{Zn}^{+q}\text{Im}_2$			
$\text{Zn}^0\text{Im}_{2a}$	X^1A	0	
	2^1A	4,93	HOMO $\rightarrow$ LUMO
	3^1A	5,15	*** a)
	4^1A	5,31	*** a)
	5^1A	5,35	*** a)
	6^1A	5,63	*** a)
$\text{Zn}^0\text{Im}_{2b}$	X^1A	0	
	2^1A	5,13	HOMO $\rightarrow$ LUMO
	3^1A	5,34	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
	4^1A	5,48	*** a)
	5^1A	5,91	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO & HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2

	6 ¹ A	5,93	HOMO → LUMO+3
Zn⁰Im_{2c}	X ¹ A	0	
	2 ¹ A	5,16	HOMO → LUMO
	3 ¹ A	5,44	HOMO → LUMO+2
	4 ¹ A	5,53	HOMO → LUMO+1
	5 ¹ A	5,74	HOMO → LUMO+3
	6 ¹ A	6,01	HOMO-1 → LUMO
Zn⁰Im_{2d}	X ¹ A	0	HOMO
	2 ¹ A	5,40	HOMO → LUMO
	3 ¹ A	5,51	HOMO → LUMO+1
	4 ¹ A	5,68	HOMO → LUMO+2 HOMO → LUMO+3
	5 ¹ A	5,93	HOMO → LUMO+2 HOMO → LUMO+4
	6 ¹ A	5,99	HOMO → LUMO+2 HOMO → LUMO+6
Zn⁺Im_{2a}	X ² A	0	
	2 ² A	2,98	HOMO → LUMO
	3 ² A	4,14	HOMO-1 → HOMO
	4 ² A	4,17	HOMO-2 → HOMO
	5 ² A	4,25	HOMO → LUMO+1
	6 ² A	4,32	HOMO → LUMO+2
Zn⁺Im_{2b}	X ² A	0	
	2 ² A	2,98	HOMO → LUMO
	3 ² A	4,12	HOMO-1 → HOMO
	4 ² A	4,17	HOMO → LUMO+1
	5 ² A	4,25	HOMO-2 → HOMO
	6 ² A	4,26	HOMO → LUMO+2
Zn²⁺Im₂	X ² A	0	
	2 ² A	5,35	HOMO → LUMO
	3 ² A	5,36	HOMO-1 → LUMO
	4 ² A	6,04	HOMO-1 → LUMO+1
	5 ² A	6,04	HOMO-1 → LUMO+1
	6 ² A	6,19	HOMO → LUMO+2
Zn^qIm₃			
Zn⁰Im_{3a}	X ¹ A	0	
	2 ¹ A	5,36	HOMO → LUMO
	3 ¹ A	5,52	HOMO → LUMO+1
	4 ¹ A	5,71	HOMO → LUMO+2
	5 ¹ A	5,82	HOMO-1 → LUMO
	6 ¹ A	6,02	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+2
Zn⁰Im_{3b}	X ¹ A		
	2 ¹ A	5,29	HOMO → LUMO
	3 ¹ A	5,49	HOMO → LUMO+1
	4 ¹ A	5,68	HOMO → LUMO+2
	5 ¹ A	5,95	HOMO-1 → LUMO
	6 ¹ A	5,96	HOMO-1 → LUMO

Zn⁰Im_{3c}	X ¹ A	0	
	2 ¹ A	4,76	HOMO → LUMO
	3 ¹ A	5,00	HOMO → LUMO+1
	4 ¹ A	5,09	HOMO → LUMO
	5 ¹ A	5,17	** a)
	6 ¹ A	5,36	** a)
Zn⁰Im_{3d}	X1A	0	HOMO
	21A	4,88	HOMO → LUMO
	31A	4,98	HOMO → LUMO+1
	41A	5,06	HOMO → LUMO+2
	51A	5,72	HOMO → LUMO+3
	61A	5,73	HOMO → LUMO+3 HOMO → LUMO+5
Zn⁺Im_{3a}	X ² A	0	HOMO
	2 ² A	3,31	HOMO → LUMO
	3 ² A	3,31	HOMO → LUMO+1
	4 ² A	3,39	HOMO → LUMO+2
	5 ² A	3,75	** a)
	6 ² A	3,75	** a)
Zn⁺Im_{3b}	X ² A	0	HOMO
	2 ² A	2,96	HOMO → LUMO HOMO → LUMO+1
	3 ² A	3,73	HOMO-2 → HOMO
	4 ² A	4,16	HOMO → LUMO HOMO → LUMO+2
	5 ² A	4,24	HOMO-2 → HOMO
	6 ² A	4,34	HOMO-1 → HOMO
	X ² A		
Zn²⁺Im_{3a}	X ¹ A	0	HOMO
	2 ¹ A	6,34	HOMO → LUMO
	3 ¹ A	6,37	HOMO-1 → LUMO & HOMO-2 → LUMO
	4 ¹ A	6,41	HOMO-2 → LUMO & HOMO-1 → LUMO
	5 ¹ A	6,75	HOMO → LUMO+1 & HOMO-2 → LUMO
	6 ¹ A	6,75	HOMO-1 → LUMO & HOMO-2 → LUMO
Zn⁺²Im_{3b}	X ¹ A		
	2 ¹ A	4,39	HOMO → LUMO
	3 ¹ A	5,02	HOMO → LUMO+1
	4 ¹ A	5,19	HOMO → LUMO+2
	5 ¹ A	5,87	HOMO-3 → HOMO
	6 ¹ A	6,03	HOMO-2 → HOMO
	X ¹ A		
Zn^{+q}Im₄			
Zn⁰Im_{4a}	X ¹ A	0	
	2 ¹ A	5,27	HOMO → LUMO

	3 ¹ A	5,43	HOMO → LUMO+1
	4 ¹ A	5,56	HOMO → LUMO+2
	5 ¹ A	5,89	** a)
	6 ¹ A	6,17	** a)
Zn⁰Im_{4b}	X ¹ A	0	
	2 ¹ A	4,70	HOMO → LUMO
	3 ¹ A	4,95	** a)
	4 ¹ A	5,01	** a)
	5 ¹ A	5,10	** a)
	6 ¹ A	5,29	** a)
Zn⁰Im_{4c}	X ¹ A	0	HOMO
	2 ¹ A	4,15	HOMO → LUMO+1
	3 ¹ A	4,18	HOMO → LUMO+1
	4 ¹ A	4,35	HOMO → LUMO+5
	5 ¹ A	4,63	HOMO → LUMO
	6 ¹ A	4,88	HOMO → LUMO+6
Zn⁺Im_{4a}	X ² A	0	HOMO
	2 ² A	2,66	HOMO → LUMO
	3 ² A	2,74	HOMO → LUMO+1
	4 ² A	2,78	** a)
	5 ² A	2,84	** a)
	6 ² A	2,98	** a)
Zn⁺Im_{4b}	X ² A	0	HOMO
	2 ² A	2,96	HOMO → LUMO
	3 ² A	3,80	HOMO -3→ LUMO
	4 ² A	3,84	HOMO -4→ LUMO
	5 ² A	4,47	HOMO → LUMO+2
	6 ² A	4,48	HOMO → LUMO+2
Zn⁺Im_{4c}	X ² A	0	HOMO
	2 ² A	3,15	HOMO → LUMO
	3 ² A	3,25	HOMO → LUMO+2
	4 ² A	3,57	HOMO → LUMO+5
	5 ² A	3,65	HOMO → LUMO+2
	6 ² A	3,75	HOMO → LUMO+1 HOMO → LUMO+2
Zn²⁺Im_{4a}	X ¹ A	0	HOMO
	2 ¹ A	6,59	HOMO → LUMO
	3 ¹ A	6,61	HOMO-1 → LUMO
	4 ¹ A	6,68	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+1
	5 ¹ A	6,69	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+1
	6 ¹ A	7,28	HOMO-1 → LUMO+4
Zn²⁺Im_{4b}	X ¹ A	0	HOMO
	2 ¹ A	5,05	HOMO → LUMO
	3 ¹ A	5,06	HOMO-1 → LUMO
	4 ¹ A	5,61	HOMO → LUMO+1 HOMO -1→ LUMO+1
	5 ¹ A	5,61	HOMO → LUMO+1

			HOMO -1 $\rightarrow$ LUMO+1
	6 ¹ A	5,71	HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1
Zn⁺²Im_{4c}	X ¹ A	0	HOMO
	2 ¹ A	5,97	HOMO $\rightarrow$ LUMO HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO
	3 ¹ A	6,01	HOMO $\rightarrow$ LUMO HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO
	4 ¹ A	6,23	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1
	5 ¹ A	6,42	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2
	6 ¹ A	6,43	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1

a) Too many electron configurations mixing.