

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMÈRI DE TIZI-OUZOU



FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE  
**MÉMOIRE DE MASTER**

Filière : Physique  
Spécialité : Nanophysique

Présenté par : REZIG Samia

Thème

*Etude DFT comparative de l'activation des liaisons fortes C-F de  $CH_3F$  par des monocations actinides et lanthanides*

Devant le jury d'examen composé de :

MITICHE	Moh Djerdjer	Professeur	U.M.M.T.O	Président
BOUARAB	Said	Professeur	U.M.M.T.O	Examineur
KIASE	Farida	Professeur	U.M.M.T.O	Rapporteur
ELKECHAI	Aziz	Professeur	U.M.M.T.O	Rapporteur

Soutenue publiquement le : 15/07/2019

# Résumé

*Ce mémoire présente une étude théorique, à l'aide du formalisme DFT, de la structure et de la réactivité de monocations de lanthanides et d'actinides.*

*D'une part, les propriétés structurales et électroniques ont permis de préciser le rôle important joué par les orbitales 5f des composés organoactinides (au contraire des électrons 4f des lanthanides qui participent très peu aux liaisons), ainsi que la nature des liaisons métal-ligands.*

*D'autre part, l'étude de la réactivité, à travers la détermination du chemin réactionnel (réactifs, état de transition, états intermédiaires et produits), a permis d'établir les profils énergétiques des réactions  $An^+ + CH_3F$  et  $Ln^+ + CH_3F$ .*

*Ainsi, les calculs de barrières d'activation et les différentes analyses effectuées ont prouvé que les éléments d'actinides sont plus réactifs vis-à-vis des hydrocarbures que leurs homologues de lanthanides.*

*Je dédie ce travail  
à mes parents  
à ma famille*

# Remerciements

*Je remercie tout d'abord Dieu Le Tout-Puissant de m'avoir donné la force et la patience pour terminer ce modeste travail.*

*Je remercie le directeur de laboratoire Physique et Chimie Quantique (LPCQ) le professeur H. BOUZAR pour m'avoir accueillie dans le laboratoire et permis de bénéficier d'un environnement scientifique de qualité.*

*Je remercie Mme KIAS Farida d'avoir accepté de diriger ce travail de mémoire et de m'avoir guidé et encouragé jusqu'à finaliser ce mémoire. Et je remercie aussi Monsieur Elkechai Aziz pour la direction conjointe de ce travail.*

*Je remercie également messieurs les membres de jury qui nous font l'honneur d'accepter d'examiner ce modeste travail.*

*Je tiens aussi à remercier tous les enseignants de département physique qui ont contribué de près ou de loin à ma formation durant tout le cursus universitaire.*

*Je remercie mes parents et tout ma famille et mes amis qui sont toujours avec moi.*

# Table des matières

Table des matières . . . . .	i
Table des figures . . . . .	iii
Liste des tableaux . . . . .	iv
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Etat de la question et méthodologie</b>	<b>3</b>
1.1 Objectifs du travail . . . . .	3
1.2 Réactions étudiées : . . . . .	4
1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	4
1.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn : . . . . .	5
1.5 La DFT relativiste : . . . . .	6
1.6 Logiciels de calculs et de visualisation . . . . .	6
1.6.1 Amsterdam Density Functional (ADF 2012) . . . . .	6
1.6.2 Molekel . . . . .	7
<b>2 Systèmes étudiés : résultats et discussion</b>	<b>8</b>
2.1 Hydrocarbure fluoré $CH_3F$ : . . . . .	8
2.2 Etude de la réaction $An^+ + CH_3F$ : ( $An = U, Th, Pa$ ) . . . . .	9
2.3 Comment distinguer un point stationnaire . . . . .	9
2.4 Etude de la réaction $Th^+ + CH_3F$ . . . . .	10
2.4.1 Vibration moléculaire . . . . .	11
2.5 Etude théorique de la réaction $U^+ + CH_3F$ . . . . .	12
2.6 Etude de la réaction $Pa^+ + CH_3F$ . . . . .	12
2.7 Mécanismes réactionnels . . . . .	13
2.8 Analyses réalisées . . . . .	15
2.8.1 Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF) . . . . .	15
2.8.2 Analyse des populations de Mulliken . . . . .	16
<b>3 Etude de la réaction <math>Ln^+ + CH_3F</math> (<math>Ln = Gd, Tb, Lu</math>)</b>	<b>17</b>
3.1 Etude de la réaction $Ln^+ + CH_3F$ ( $Ln = Gd, Tb, Lu$ ) . . . . .	17
3.2 Etude de la réaction $Tb^+ + CH_3F$ . . . . .	17
3.3 Etude théorique de la réaction $Gd^+ + CH_3F$ . . . . .	19
3.4 Etude théorique de la réaction $Lu^+ + CH_3F$ . . . . .	20
3.5 Mécanisme réactionnel dans le cas des monocations lanthanides . . . . .	21
3.6 Considérations énergétiques des réactions . . . . .	22
3.7 Analyses réalisées : . . . . .	22
3.8 Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF) : . . . . .	22
3.9 Analyse de populations de Mulliken et analyse des charges de Hirshfeld : . . . . .	23



# Table des figures

2.1	Géométrie Optimisée de $CH_3F$ au niveau ZORA/BP86/TZP. . . . .	8
2.2	Profil énergétique de la réaction ( $3Th^+ + CH_3F$ ) . . . . .	10
2.3	Spectre de vibration de la réaction ( $Th^+ + CH_3F$ ) de l'état de transition. . . . .	11
2.4	Modes de vibration du complexe ( $CH_3F - Th^+$ ) à l'état de transition, déformation (Bending) de l'angle C-Th-F et élongation (Stretching) de la longueur de liaison Th-F au niveau du pic $-573cm^{-1}$ . . . . .	11
2.5	Profil énergétique de la réaction ( $U^+ + CH_3F$ ). . . . .	12
2.6	Profil énergétiques de la réaction ( $Pa^+ + CH_3F$ ) avec les deux états de spin possibles de $Pa^+$ (2 et 4). . . . .	13
2.7	Diagrammes des OMF des structures TS, calculées en phase gazeuse. . . . .	15
3.1	Profil énergétiques de la réaction ( $Tb^+ + CH_3F$ ) . . . . .	18
3.2	Spectre de vibration de la réaction ( ${}^8Tb^+ + CH_3F$ ) de l'état de transition. . . . .	18
3.3	Modes de vibration du complexe ( $CH_3F + Tb^+$ ) à l'état de transition, déformation (Bending) de l'angle $C - Tb - F$ et élongation (Stretching) de la longueur des liaisons $Tb - F$ au niveau de pic $-609cm^{-1}$ . . . . .	19
3.4	Profil énergétique de la réaction ( $Gd^+ + CH_3F$ ). . . . .	20
3.5	Profil énergétique de la réaction ( $Lu^+ + CH_3F$ ). . . . .	21
3.6	Diagrammes des OMF des structures TS, calculées en phase gazeuse. . . . .	23
3.7	Diagramme des orbitales moléculaires frontières OMF de $Th^+ + CH_3F$ . . . . .	29
3.8	Fréquence de l'état intermédiaire 1 de $Th^+ + CH_3F$ . . . . .	30
3.9	Fréquence du produit $ThF^+$ . . . . .	30
3.10	Fréquence du radical $CH_3$ . . . . .	30
3.11	Fichier résultat de calcul de l'ADF pour Hirshfeld . . . . .	31
3.12	Fichier de résultat de calcul output de l'ADF pour Mulliken . . . . .	31

# Liste des tableaux

2.1	Fréquences de vibration de $CH_3F$ calculées au niveau DFT/ZORA/BP86. . . . .	9
2.2	Angles C-F-An en degrés de tous les états stationnaires. . . . .	14
2.3	Energie de TBE de réaction et barrière d'activation au niveau ZORA/BP86/TZP. . . . .	14
2.4	Analyse de population de Mulliken et charges de Hirshfeld (en bleu entre parenthèses) des systèmes $M^+ + CH_3F$ ( $M = Th, U$ ) pour tous les états de la réactions. . . . .	16
3.1	Energie de TBE de réaction et barrière d'activation au niveau ZORA/BP86/TZP. . . . .	22
3.2	Analyse des charges de MPA et HA (en bleu) des systèmes ${}^7Gd^+ + CH_3F$ . . . . .	24
3.3	Analyse de population de Mulliken et charges de Hirshfeld (en bleu entre parenthèses) de quelques systèmes actinides $M^+ + CH_3F$ ( $M = Pa, U$ ) pour tous les états de la réactions. . . . .	32



# Abbréviations

*ADF : Amsterdam Density Functional.*

*An : Actinides.*

*Ln : Lanthanides.*

*DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité.*

*HOMO : Plus haute orbitale moléculaire occupée.*

*LUMO : Plus basse orbitale moléculaire vacante.*

*IE : (Ionisation Energy) Energie d'ionisation.*

*IM : Intermediate State.*

*IRC : Intrinsic Reaction Coordinate.*

*LT : (Linear Transit).*

*MPA : Mulliken Population Analysis.*

*NPA : (Natural Population Analysis) Technique d'analyse de la population électronique.*

*SO : Spin-Orbite.*

*TS : Transition State.*

*ZORA : Zero Order Regular Approximation.*

# Introduction générale

Ce mémoire, qui se veut une initiation à la recherche, s'inscrit dans le cadre des travaux de recherche menés au laboratoire LPCQ sur l'étude de la structure électronique et de la réactivité de systèmes d'actinides et de lanthanides.

Les métaux actinides et les lanthanides [1] font partie des éléments 'f'; ils présentent une sous-couche électronique f incomplète. Ils peuvent conduire à des structures moléculaires atypiques présentant des propriétés physico-chimiques spécifiques qu'on n'observe pas en chimie de coordination des métaux de transition. Ce sont ces éléments du bas du tableau périodique, la manipulation et l'étude expérimentale des propriétés de ces composés d'actinides, fournissent une opportunité à la chimie.

Ce projet, entrant dans le cadre de la préparation d'un mémoire de master II, a pour but d'étudier et de comparer la réactivité de monocations actinides à celle des leurs homologues lanthanides, à travers l'activation de la liaison forte C-F de l'hydrocarbure fluoré  $CH_3F$ ; ainsi, on aura à explorer les réactions :  $CH_3F + M^+ \mapsto [M - F]^+ + CH_3$  où M représente un monocation actinide ou lanthanide.

Notre objectif est donc de comprendre la réactivité de ces complexes, de donner une interprétation des mécanismes qui la régissent et de proposer une relation entre la structure électronique des systèmes étudiés et leur réactivité, permettant de préciser entre la nature des liaisons dans ces composés.

Dans ce travail, on a mis en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2–3] relativiste dans le cadre de l'approximation régulière d'ordre zéro (technique ZORA) [4].

Le code de calculs utilisé est ADF2012 (Amsterdam Density Functional) [5] qui est bien adapté à l'étude des systèmes moléculaires d'actinides et de lanthanides.

La théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT) a récemment attiré une attention considérable et a été largement appliquée aux calculs de structure électronique pour des systèmes contenant des métaux de transition. On s'attend à ce que l'effet de corrélation électronique dans ces systèmes joue un rôle important dans la détermination des énergies du système aussi bien que les configurations électroniques. La méthode DFT a été montrée pour être particulièrement utile et efficace pour des systèmes avec un nombre relativement grand d'électrons.

La première partie est consacrée à l'aspect théorique et méthodologique : un rappel des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), outil théorique utilisé dans ce travail, y est présenté, ainsi que les logiciels de calculs ADF2012 et de visualisation Molekel [6].

Les deuxième et troisième parties traitent des différents aspects de la réactivité en phase gazeuse de monocations actinides et lanthanides à travers les réactions :  $An^+ + CH_3F$  et  $Ln^+ + CH_3F$

Afin de mettre en évidence l'activation de la liaison  $C - F$  de l'hydrocarbure fluoré par les ions  $An^+$  ( $An = U, Th, Pa$ ) et  $Ln^+$  ( $Ln = Tb, Lu, Gd$ ), il s'agira également, en utilisant des calculs LT (Linear Transit) et IRC [7] (Intrinsic Reaction Coordinate), de déterminer et d'identifier les différents états intervenant lors de la réaction et de préciser leur type de mécanisme : mécanisme harpon [8] ('harpoon attack' en anglais) ou mécanisme d'insertion-élimination [9].

Après avoir effectué ces calculs, en utilisant les fonctionnelles de Becke [10] pour l'échange et de Perdew [11] pour la corrélation, on procède à l'optimisation des géométries de tous les états observés lors de la réaction (réactifs, intermédiaires réactionnels IM, états de transition TS et produits), suivie d'un calcul de fréquences dans le but de confirmer la nature de ces états (une seule fréquence imaginaire pour le TS, fréquences positives pour les autres états. Un certain nombre d'analyses seront effectuées pour comprendre les interactions interatomiques, la nature des liaisons, le transfert de charges lors des réactions (analyse des populations de Mulliken [12] et analyse des charges de Hirschfeld [13]) et enfin le rôle des orbitales 'f' des monocations An ou Ln (analyse orbitale). Toutes ces analyses permettront de faire une comparaison de la réactivité de ces systèmes actinides et lanthanides, vis-à-vis de l'activation de la liaison  $C - F$  de l'hydrocarbure fluoré  $CH_3F$ .

# Chapitre 1

## Etat de la question et méthodologie

### 1.1 Objectifs du travail

Les calculs sur la réactivité moléculaire des complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides sont rares [14 – 17]. Plusieurs facteurs sont à l'origine de ce nombre réduit d'études théoriques sur les complexes d'élément f. Une difficulté principale est la présence des couches ouvertes 4f et 5f, alors que la deuxième est due aux effets relativistes qui sont très importants dans ce type de systèmes.

Les électrons 4f, dans le cas des lanthanides, ne participent pas la liaison, à la différence de ce qui a été montré pour les actinides [18]. C'est dans ce contexte qu'on se propose d'étudier la réactivité des monocations de lanthanides et d'actinides, d'une part pour comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu, notamment à travers l'activation des liaisons fortes d'hydrocarbures, en particulier les liaisons  $C - F$  et  $C - H$ , par des monocations lanthanides et actinides, et d'autre part essayer d'établir une comparaison entre la réactivité des composés lanthanides avec celle des systèmes actinides, tâche très complexe pour les chimistes théoriciens et les expérimentateurs [19].

Il est bien connu que la liaison  $C - F$  en chimie organique est plus forte que les liaisons correspondantes  $C - H$  et  $C - C$  [20]. La nature inerte de la liaison  $C - F$  rend les fluorocarbures fortement résistants à l'oxydation et à la dégradation. Parmi les études sur la réactivité des ions actinides et des ions lanthanides, pour activer les liaisons  $C - H$  et  $C - F$  en phase gazeuse, on peut citer celle effectuée en 1996 par Cornehl et ses collaborateurs [21] qui ont entrepris une recherche expérimentale sur la réactivité en phase gazeuse des cations lanthanides vis-à-vis des hydrocarbures fluorés.

Ils ont conclu que l'activation des liaisons C-F provient principalement de l'abstraction de l'atome F par l'ion  $Ln^+$ . Elle consiste en un transfert direct d'un électron du cation lanthanide vers l'atome F.

Au début de la réaction, le cation  $Ln^+$  se coordonne directement à l'atome de fluor du groupe  $CH_3 - F$ , conduisant à la formation, dans un premier temps, d'un complexe intermédiaire, ensuite, dans une deuxième étape, d'un état de transition, pour donner les produits finaux, soit l'espèce ionique  $Ln - F^+$  et le radical méthyle lors du déroulement de la réaction : ce sont des étapes caractéristiques d'un mécanisme dit mécanisme 'harpon' ('Harpoon attack' en anglais). Quelques années plus tard, le groupe de Koyanagi [22], dans leur étude expérimentale, a mis en évidence un autre mécanisme dit mécanisme 'd'insertion-élimination' pour décrire l'activation de la liaison  $C - F$  du fluorométhane par des cations lanthanides. Ce dernier est notamment caractérisé par l'existence d'un état intermédiaire IM2 entre le TS et les produits.

Dans le but d'explorer divers aspects de la réactivité en phase gazeuse des cations actinides, on a donc trouvé intéressant d'étudier théoriquement l'activation de la liaison  $C - F$  du dérivé fluoré du méthane ( $CH_3F$ ), par des monocations actinides  $An^+$  et lanthanides  $Ln^+$ , afin de mettre en évidence leur capacité à réagir avec l'hydrocarbure fluoré, de proposer les mécanismes de réaction possibles et d'explorer les différences éventuelles entre les réactivités de ces ions.

## 1.2 Réactions étudiées :

Notre étude porte sur la réactivité de monocations actinides et lanthanides vis-à-vis de la liaison forte  $C - F$  de l'hydrocarbure fluoré  $CH_3F$ .

On rappelle que la série des actinides (dernière ligne du tableau périodique) est constituée de quinze éléments (Ac à Lr) ; ce sont des éléments lourds dont le numéro atomique est compris entre  $Z = 89$  (Ac) et  $Z = 103$  (Lr). La particularité de cette famille d'éléments correspond au remplissage électronique graduel des orbitales 5f. On les désigne sous le symbole chimique An .

Les monocations actinides étudiés sont  $U^+$ ,  $Th^+$  et  $Pa^+$  ayant les configurations électroniques respectives suivantes :  $U = [Rn]5f^36d^17s^2$ ,  $Th = [Rn]5f^06d^27s^2$  et  $Pa = [Rn]5f^26d^17s^2$ . Plus on avance dans la ligne des actinides, plus il y a de protons dans les noyaux, et plus les orbitales 5f se contractent. Cela a pour conséquence de rendre ces orbitales 5f plus stables que les orbitales 6d.

Comme pour les actinides, on a choisi d'étudier trois monocations lanthanides :  $Gd^+$ ,  $Tb^+$  et  $Lu^+$ , avec leurs configurations électroniques respectives :  $Gd = [Rn]4f^75d^16s^2$ ,  $Tb = [Rn]4f^95d^06s^2$  et  $Lu = [Rn]4f^15d^16s^2$ .

La série des lanthanides est constituée des quinze éléments (La à Lu) de la sixième ligne de la classification périodique ; ce sont des éléments lourds dont le numéro atomique est compris entre  $Z = 57$  (La) et  $Z = 71$  (Lu).

La particularité de cette famille d'éléments correspond au remplissage électronique graduel des orbitales 4f ; on les désigne sous le symbole chimique collectif Ln.

Donc les réactions objets de notre travail peuvent être écrites sous la forme : où  $M = An(U^+, Th^+, Pa^+)$  ou  $Ln(Gd^+, Tb^+, Lu^+)$

## 1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La méthode de la fonctionnelle de la densité DFT en anglais (Density Functional Theory) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique. C'est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique ; cette technique est plus précise que la méthode Hartree-Fock ; un calcul DFT n'est pas plus rapide qu'un calcul HF, il est même plus long ; mais il est plus souvent plus précis car il corrige certaines approximations de la méthode HF.

La DFT est développée par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. En 1960, Walter Kohn et Lu Sham ont établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [23 – 24] .

La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Dans ces deux théorèmes, on peut connaître l'état d'un système électronique en déterminant sa densité électronique et on peut obtenir la densité électronique de l'état fondamental en minimisant l'énergie du système.

L'objectif de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

La DFT a été, à l'origine, principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

En théorie, il est possible de déterminer toutes les propriétés électroniques d'un système en résolvant l'équation de Schrödinger :  $H\Psi = E\Psi$  où  $H$  est l'opérateur Hamiltonien non-relativiste qui peut aussi s'exprimer selon l'équation

$$H_T = V_{n-n} + T_n + V_{e-n} + T_e + V_{e-e}$$

$$T_n : \text{Terme d'énergie cinétique des noyaux ; } T_n = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla^2 R_A$$

$$T_e : \text{Terme d'énergie cinétique de } M \text{ électrons de masse } m_e ; T_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_e} \nabla^2 r_i$$

$$V_{n-n} : \text{Terme d'interaction noyau-noyau ; } V_{n-n} = \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|}$$

$$V_{e-e} : \text{Terme d'interaction électron-électron ; } V_{e-e} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|}$$

$$V_{e-n} : \text{Terme d'interaction électron-noyau ; } V_{e-n} = \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_n e^2}{|r_i - R_A|}$$

La résolution de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes polyélectroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

## 1.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction, évoluant dans un potentiel externe ; elle repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [25].

**Premier Théorème :** Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , le potentiel  $V_{ext}(r)$  uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité  $n_0(r)$  de la particule dans son état fondamental.

**Second Théorème :** Il existe une fonctionnelle universelle  $E_{[n]}$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $n_0(r)$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . Pour chaque  $V_{ext}(r)$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité  $n_0(r)$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $n_0(r)$  de l'état fondamental.

## 1.5 La DFT relativiste :

L'opérateur Hamiltonien dans l'équation de Schrödinger n'est valable que pour des particules dont la vitesse n'est pas de l'ordre de celle de la lumière. Les effets relativistes se manifestent dans la masse d'une particule par

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{C^2}}}$$

On peut négliger cet effet pour beaucoup d'atomes, mais lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons devient assez élevée (proche de celle de la lumière), et l'approximation non-relativiste cesse d'être valable.

La masse relativiste d'un électron de l'hydrogène est de 1000027 fois la masse de l'électron au repos. En plus de l'effet sur la masse de l'électron, une vitesse élevée pour une particule chargée induit un moment orbitalaire grand, donc un champ magnétique non négligeable. Son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons a pour conséquence une rupture des niveaux d'énergie dégénérés. On parle de l'effet relativiste dû au couplage spin-orbite..

## 1.6 Logiciels de calculs et de visualisation

### 1.6.1 Amsterdam Density Functional (ADF 2012)

Le logiciel ADF2012 (Amsterdam Density Functional), développé au début des années soixante-dix par le groupe de EJ Bearends [26] de la Vrije Université à Amsterdam, est l'un des logiciels les plus performants pour les calculs de chimie quantique [27 – 29]. Ce programme basé sur la DFT des équations de Kohn et Sham, permet d'étudier des molécules en phase gazeuse ou en solution pour tous les éléments du tableau périodique et de comprendre et prédire la structure électronique et la réactivité des complexes moléculaires.

Le logiciel ADF permet également d'incorporer les effets relativistes dans les calculs à l'aide du formalisme ZORA [30 – 33] par l'approche scalaire ou par inclusion des termes du couplage spin-orbite.

Avec le programme de calcul ADF, la réactivité et la spectroscopie des molécules sont modélisées avec des méthodes DFT précises et efficaces (implémentation des dernières fonctionnelles d'échange et de corrélation (XC), des ensembles de base de tous les électrons et prise en compte des effets relativistes).

Différentes fonctionnelles locales d'échange et de corrélation sont proposées telles que les approximations locale LDA et non locale la GGA, avec des bases d'orbitales qui s'étendent du simple zêta (SZ) à la quadruple zêta (QZ), avec des fonctions de polarisation par exemple : la DZP 'double + une fonction de polarisation', la TZP valence triple zêta + une fonction de polarisation qui sont utilisées dans notre étude. Il faut noter par ailleurs que le logiciel ADF ne calcule pas l'énergie totale du système, mais plutôt l'énergie totale de liaison des systèmes moléculaires, qui est définie par la différence entre les énergies de la molécule et de ses fragments pris individuellement (atomes).

### 1.6.2 Molekel

MOLEKEL est un code permettant de visualiser la molécule afin de mesurer différents paramètres géométriques (les distances entre atomes ; les angles entre liaisons), et diverses autres grandeurs, comme les charges nettes atomiques d'une molécule, ainsi que le moment dipolaire de la molécule [34].



## Chapitre 2

# Systemes étudiés : résultats et discussion

### 2.1 Hydrocarbure fluoré $CH_3F$ :

Dans un premier temps, des tests de validation de la technique utilisée ont été effectués sur l'hydrocarbure fluoré ; les résultats obtenus ont été confrontés à d'autres données aussi bien expérimentales que théoriques.

On a donc procédé à l'optimisation de la géométrie et au calcul des fréquences de vibrations de la molécule  $CH_3F$  en utilisant la méthode DFT/ZORA/BP86 ; la structure optimisée est montrée en figure 1, alors que les fréquences de vibration correspondantes sont données dans le tableau 1.

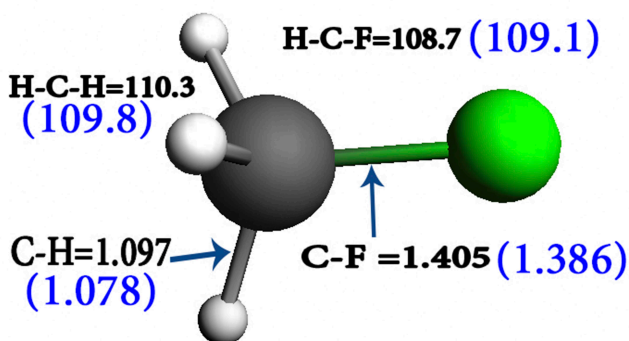


FIGURE 2.1 – Géométrie Optimisée de  $CH_3F$  au niveau ZORA/BP86/TZP.

Les paramètres géométriques, tels que les longueurs et les angles de liaisons, calculés au niveau DFT/ZORA/BP86, sont en bon accord avec les données expérimentales (valeurs en bleu) ; en effet, la liaison C-F est de 1.405Å, très proche de la valeur expérimentale de 1.386Å, alors que l'angle H-C-F de 108.7 °C reproduit correctement la donnée expérimentale de 109.1°C. D'autre part, les fréquences de vibration relatives à ce système moléculaire  $CH_3F$ , calculées au niveau de théorie DFT/BP86/TZP et données au tableau 1, reproduisent bien les résultats expérimentaux [8].

$Freq(cm^{-1})$	Nos calculs (BP86)	Valeurs expérimentales
1	1016	1049
2	1147	1182
3	1148	1182
4	1436	1464
5	1447	1464
6	1447	1467
7	2945	2938
8	3062	3006
9	3062	3006

TABLE 2.1 – Fréquences de vibration de  $CH_3F$  calculées au niveau DFT/ZORA/BP86.

Tous ces résultats confortent ainsi l'utilisation de la méthode suscitée, à savoir la technique DFT/BP86/TZP.

## 2.2 Etude de la réaction $An^+ + CH_3F : (An = U, Th, Pa)$

Dans le présent travail, on s'intéresse à la réactivité des monocations actinides vis-à-vis de l'activation de la liaison forte  $C - F$  de l'hydrocarbure fluoré  $CH_3F$ ; nous avons ainsi effectué des calculs LT (Linear Transit) pour étudier les réactions entre les monocations  $An^+ (An = Th, Pa, U)$  et l'hydrocarbure fluoré  $CH_3F$ , en utilisant la méthode DFT relativiste ZORA/BP86/TZP.

On rappelle qu'un calcul LT consiste à choisir une coordonnée de réaction (généralement la distance entre le monocation actinide et l'atome de fluor F de  $CH_3F$ ) qu'on fait diminuer d'une valeur initiale prise égale à 3 Å à une valeur proche de 1.6Å, afin de permettre à la réaction de se réaliser. Ce calcul permet l'identification des points stationnaires sur la courbe dite "surface de l'énergie potentielle" dont la nature sera précisée à l'aide d'un calcul de fréquences.

## 2.3 Comment distinguer un point stationnaire

Une optimisation géométrique ne révèle pas en elle-même la nature du point stationnaire déterminé. Pour la connaître, il faut effectuer un calcul de fréquences de la géométrie optimisée par la commande "Frequencies". Il faut procéder à une recherche conformationnelle pour distinguer un minimum local du minimum global. Pour ce faire, on peut modifier légèrement la géométrie initiale, puis réaliser une autre minimisation. Nous nous occuperons dans le cas présent de faire la distinction entre les points minima et le point-selle (maxima) à l'aide des calculs de fréquences. Ces opérations permettront de dégager une gamme d'informations : des fréquences, des intensités, les modes normaux correspondants, l'énergie de point zéro (ZPVE ou énergie résiduelle de vibration à  $T = 0^\circ K$ ) de la structure et diverses propriétés thermochimiques. Les fréquences inférieures à zéro sont appelées fréquences imaginaires.

Le nombre de fréquences imaginaires définit le type de point stationnaire auquel correspond la structure moléculaire donnée. Par définition, une structure comptant  $n$  fréquences imaginaires est un point-selle d'ènième ordre. Ainsi, le minimum n'aura aucune fréquence imaginaire (elles sont toutes positives), et une structure de transition ordinaire aura une fréquence imaginaire puisqu'il s'agit d'un point-selle de premier ordre.

## 2.4 Etude de la réaction $Th^+ + CH_3F$

Les résultats du calcul LT effectué sur cette réaction nous permet d'accéder au profil énergétique et aux différentes structures géométriques ou états stationnaires (IM, TS et produits). Ainsi, le profil énergétique de la réaction  $Th^+ + CH_3F \rightarrow ThF^+ + CH_3$  est présenté en figure 2.2.

Pour faire une étude complète de cette réaction, il y a lieu de considérer tous les états de spin possibles du monocation actinide; dans le cas de  $Th^+$ , seul l'état de spin 3  $Th(3)^+$  a été traité du fait que l'autre état possible (spin1) a révélé une contamination de spin importante dans les états IM1 et TS rendant caduques les résultats du profil réactionnel pour cet état, lequel n'a pas été retenu dans notre analyse.

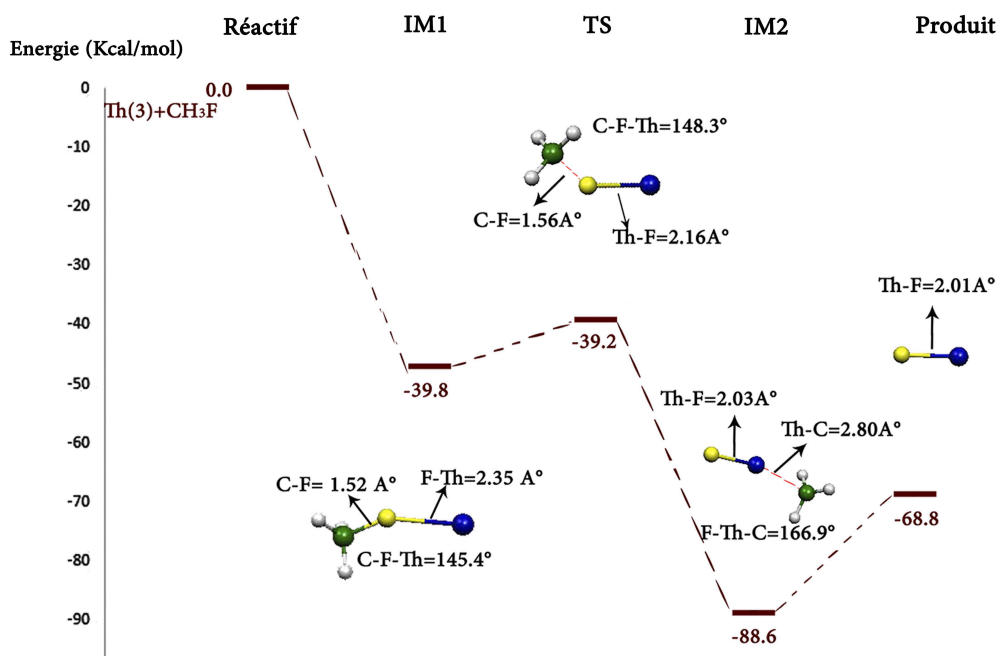


FIGURE 2.2 – Profil énergétique de la réaction ( $Th^+ + CH_3F$ )

Nous avons optimisé dans un premier temps les structures de tous les points stationnaires (les réactifs, les intermédiaires (IM1 et IM2), l'état de transition (TS) et les produits). Ces points stationnaires ont été identifiés comme des minimums (nombre de fréquences imaginaires NIMG=0), tandis que pour le point de selle d'ordre 1 (TS) NIMG=1 (figure 2.3).

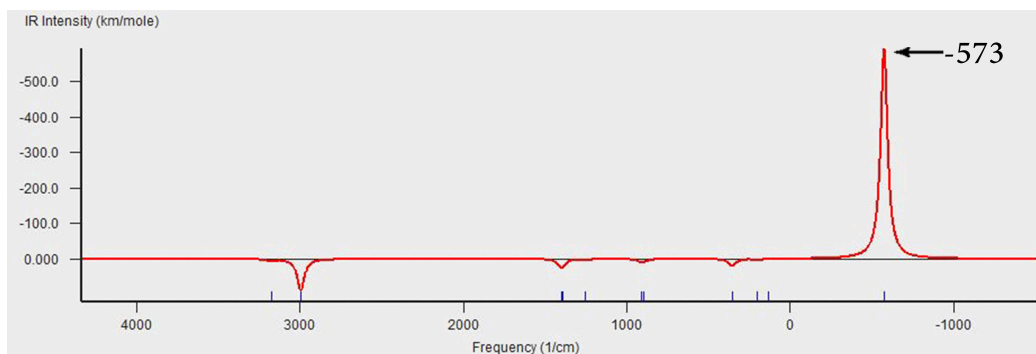


FIGURE 2.3 – Spectre de vibration de la réaction ( $Th^+ + CH_3F$ ) de l'état de transition.

### 2.4.1 Vibration moléculaire

Une vibration moléculaire se produit lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique pendant que la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et de rotation. La fréquence du mouvement périodique est appelée fréquence de vibration. Les modes normaux des molécules polyatomiques sont indépendants les uns des autres, chacun d'entre eux impliquant des vibrations simultanées des différentes parties de la molécule.

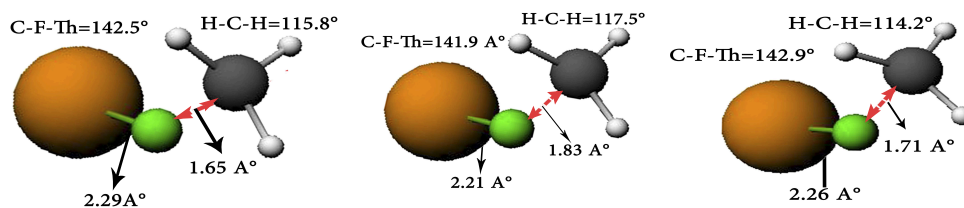


FIGURE 2.4 – Modes de vibration du complexe ( $CH_3F - Th^+$ ) à l'état de transition, déformation (Bending) de l'angle C-Th-F et élongation (Stretching) de la longueur de liaison Th-F au niveau du pic  $-573\text{cm}^{-1}$

Les étapes de vibrations sont illustrées dans la figure 4 : on observe la déformation (Bending) ou variation des angles C-F-Th et H-C-H au niveau du pic ( $f = -573\text{cm}^{-1}$ );

ainsi l'angle C-F-Th passe de  $142.5^\circ$  à  $141.9^\circ$  puis à  $142.9^\circ$ ; alors que l'angle C-H-C varie de  $115.8^\circ$  à  $117.5^\circ$ , puis à  $114.2^\circ$ .

D'autre part, on observe l'élongation (fréquence Stretching) des longueurs de liaisons C-F et Th-F au niveau du pic ( $f = -573\text{cm}^{-1}$ ); ainsi la liaison C-F passe de  $1.65\text{Å}$  à  $1.83\text{Å}$  puis à  $1.71\text{Å}$ , alors que Th-F varie de  $2.29\text{Å}$  à  $2.21\text{Å}$ , puis à  $2.26\text{Å}$ .

## 2.5 Etude théorique de la réaction $U^+ + CH_3F$

Comme pour l'actinide  $Th^+$ , on obtient grâce au calcul LT les profils énergétiques de la réaction  $U^+ + CH_3F \rightarrow UF^+ + CH_3$  qui est présenté en figure 2.5. Il est à noter que pour  $U^+$ , on a considéré deux états de spin possibles, à savoir 3 et 5, d'où la détermination de deux profils différents. On constate l'existence de deux croisements de spin entre les deux états (d'abord entre le TS et l'IM2, puis entre l'IM2 et les produits); par ailleurs, il est intéressant de noter la différence d'énergie notable entre les réactifs et les produits pour les 2 états de spin donnés (pour l'état 3, on a  $-46.7$  kcal/mol alors que pour l'état de spin 5, on obtient une différence de  $-64.7$  kcal/mol. Ceci nous permet d'affirmer que la réaction la plus plausible est celle effectuée avec l'état de spin 3.

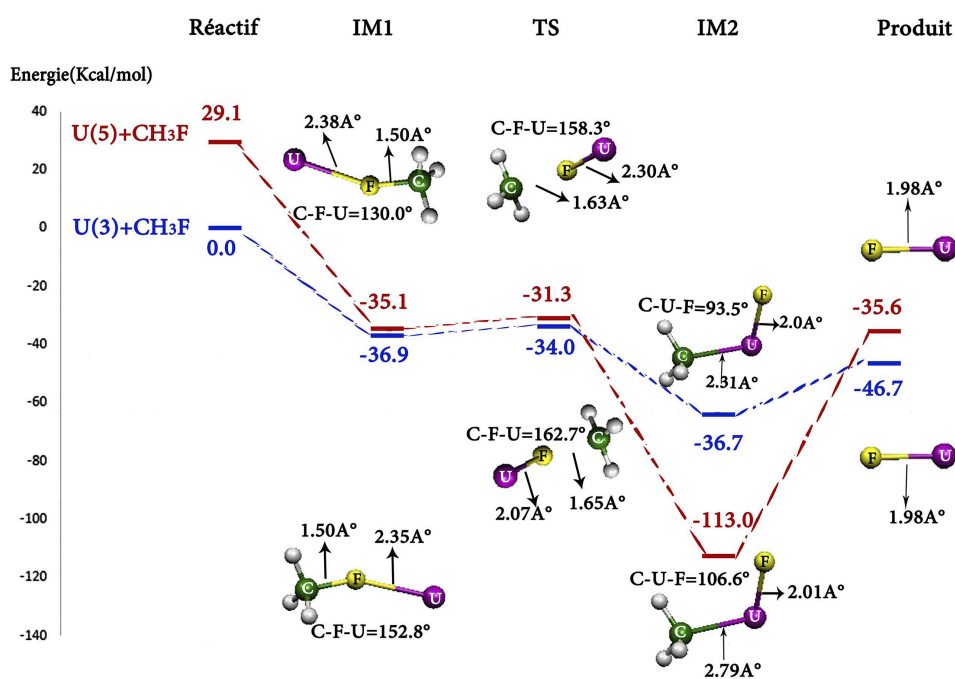


FIGURE 2.5 – Profil énergétique de la réaction ( $U^+ + CH_3F$ ).

## 2.6 Etude de la réaction $Pa^+ + CH_3F$

Pour l'étude de la réaction de  $Pa^+$  avec  $CH_3F$ , on a considéré tous les états de spin possibles pour l'actinide (2 et 4) et les calculs LT effectués ont montré que la contamination de spin n'affecte pas ces deux états. Les résultats nous ont permis ainsi de tracer les deux profils énergétiques, qui sont présentés en figure 2.6 ci-dessous.

On constate tout d'abord que les différents états impliqués dans la réaction ont des géométries similaires avec des énergies très proches (moins de 3 kcal/mol) pour chacun des spins considérés.

D'autre part, on note l'existence d'un croisement de spin entre les réactifs et les états intermédiaires.

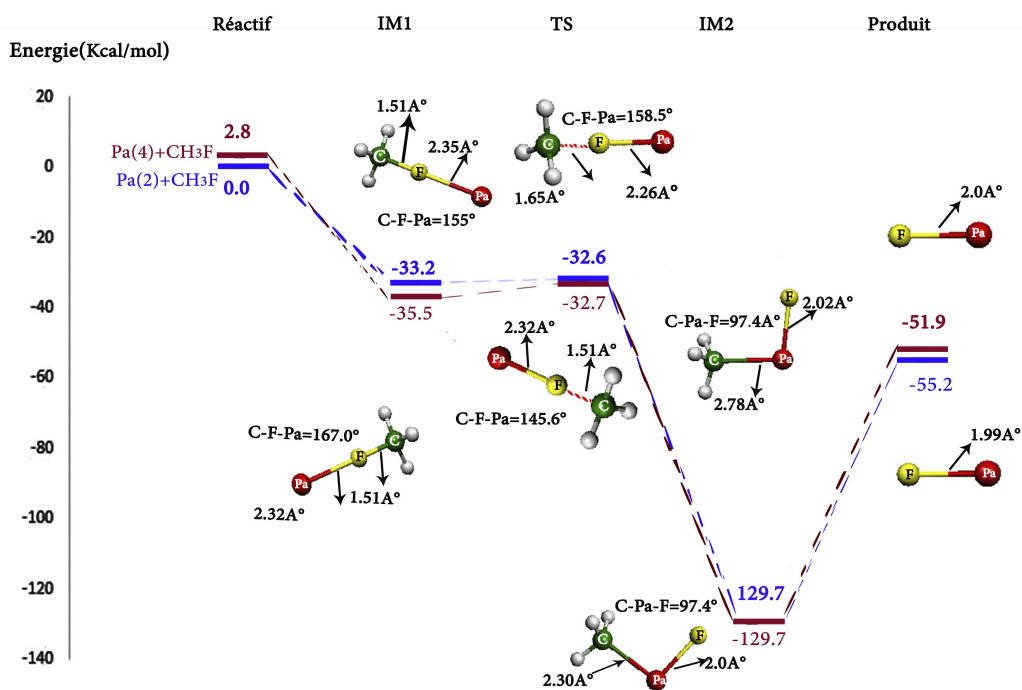


FIGURE 2.6 – Profils énergétiques de la réaction ( $Pa^+ + CH_3F$ ) avec les deux états de spin possibles de  $Pa^+$  (2 et 4).

## 2.7 Mécanismes réactionnels

Des études antérieures ont montré qu'il existait plusieurs types de mécanisme relatifs à l'activation des liaisons C-H et C-F; les plus souvent rencontrés sont le mécanisme 'harpon' et le mécanisme 'insertion-élimination'.

Afin d'établir le type de mécanisme se produisant dans nos réactions entre les monocations actinides ( $An = Th, Pa$  et  $U$ ) et l'hydrocarbure fluoré  $An^+ + CH_3F$ , une analyse des différentes structures moléculaires impliquées dans ces réactions est nécessaire.

Dans toutes ces réactions et pour tous les états de spin considérés, l'état de transition relie deux états intermédiaires IM1 et IM2, comme confirmé par les calculs IRC.

On remarque que l'ion  $An^+$  et l'atome de fluor F s'approchent l'un de l'autre et donc la longueur de liaison  $An - F$  diminue dans toutes les structures TS.

Dans le TS, la liaison  $C - F$  commence à se rompre avec l'augmentation de sa longueur de liaison; par contre, la liaison  $F - An$  commence à se former et devient inférieure à celle de l'état de transition.

La structure ionique de l'IM2 est formée, après la rupture de la liaison  $C - F$ ; le cation actinide s'insère entre ces atomes C et F et forme deux liaisons  $An - F$  et  $An - C$ . Ce cation occupe un sommet du triangle (à angle droit) formé par les atomes C, F, et An, dans le cas du  $Th^+$  cet angle est de  $166.9^\circ$ .

Les autres systèmes présentent la même structure avec un angle variant de  $93.5^\circ$  à  $106.6^\circ$ . Les angles correspondants  $C - F - An$  varient de  $145.6^\circ$  pour  $Pa^+ + CH_3F$  à  $162.7^\circ$  pour  $U^+ + CH_3F$ .

On donne, dans le tableau 2.2, les paramètres géométriques de toutes les structures optimisées au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP, observées lors des réactions  $An^+ + CH_3F$ ;

les distances sont données en angströms, les angles en degrés

<i>Angle : C - F - An</i>	IM1	TS	<i>IM2(F - An - C)</i>
${}^5U^+$	113.0	158.3	106.6
${}^3U^+$	152.8	162.7	93.5
${}^3Th^+$	145.4	148.3	166.9
${}^2Pa^+$	167.0	145.6	97.4
${}^4Pa^+$	155.0	158.5	97.4( <i>an - c - f</i> )

TABLE 2.2 – Angles C-F-An en degrés de tous les états stationnaires.

Les résultats obtenus dans ces trois exemples d'une série des mono-cations actinides montrent un processus réactionnel où les géométries des points stationnaires sont proches des géométries formelles définies dans le mécanisme 'insertion-élimination', notamment l'existence d'un état intermédiaire IM2 non observé dans le mécanisme 'harpon'. Ainsi, après la formation du TS, le processus d'insertion oxydative conduit à une structure IM2 stable, suivie par l'élimination du radical libre  $CH_3$ .

Les monocations actinides étudiés présentent donc le même mécanisme réactionnel, à savoir le mécanisme 'insertion-élimination', caractérisé par l'existence de deux états intermédiaires et d'un état de transition dans lequel il y a insertion de l'actinide An entre les atomes C et F du  $CH_3F$ , suivie par l'élimination du radical  $CH_3$ . Au niveau énergétique, pour apprécier l'aptitude de monocations à activer la liaison forte C-F de  $CH_3F$ , on a donné, dans le Tableau 2.3, les valeurs de la barrière d'activation, définie comme la différence d'énergie entre l'état intermédiaire IM1 et l'état de transition, ainsi que celles de l'énergie de réaction définie comme la différence d'énergie entre les réactifs et les produits de la réaction.

$An^+$	Barrière d'activation Kcal/mol	Energie de réaction Kcal/mol
${}^5U^+$	3.8	-64.7
${}^3U^+$	2.9	-46.7
${}^3Th^+$	0.6	-68.8
${}^4Pa^+$	1.9	-54.7
${}^2Pa^+$	2.8	-55.2

TABLE 2.3 – Energie de TBE de réaction et barrière d'activation au niveau ZORA/BP86/TZP.

A partir du Tableau 2.3, on constate que les énergies de réaction varient de  $-68.8$  kcal/mol pour  $Th^+$  à  $-46.7$  kcal/mol pour  ${}^3U^+$ , indiquant ainsi que toutes les réactions sont exergoniques.

La réaction  $Th^+ + CH_3F$  présente la barrière d'activation (0.6 kcal/mol) la plus basse de la série, faisant du  $Th^+$ , le monocation le plus apte et efficace à activer la liaison C-F, devant ses homologues  $Pa^+$  et  $U^+$  ( $Th^+ > Pa^+ > U^+$ ).

On peut noter que ces réactions sont cinétiquement et thermodynamiquement favorables, et les énergies d'activation, qui sont basses, augmentent avec le numéro atomique des cations actinides,

## 2.8 Analyses réalisées

Dans le but de mieux comprendre les interactions entre les monocations actinides et l'hydrocarbure fluoré, on a effectué plusieurs analyses : analyse orbitalaire, analyse des populations de Mulliken (MPA) et analyse des charges de Hirshfeld (HA).

L'analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF) permettra de situer le rôle des orbitales 5f du métal dans les interactions entre ce dernier et l'hydrocarbure  $CH_3F$  ; alors que la MPA et la HA donnent des informations sur les différents transferts de charge se déroulant dans la molécule.

### 2.8.1 Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF)

L'étude qualitative de ces réactions a été réalisée par l'analyse des orbitales moléculaires frontières ; cette méthode affirme que les perturbations mutuelles entre les orbitales des réactifs, sont en général, les éléments qui gouvernent le déroulement et la stéréochimie de la transformation. On a regroupé dans la figure suivante les énergies et l'occupation des orbitales moléculaires frontières (dans la partie TS à la fin du fichier de sortie out ).

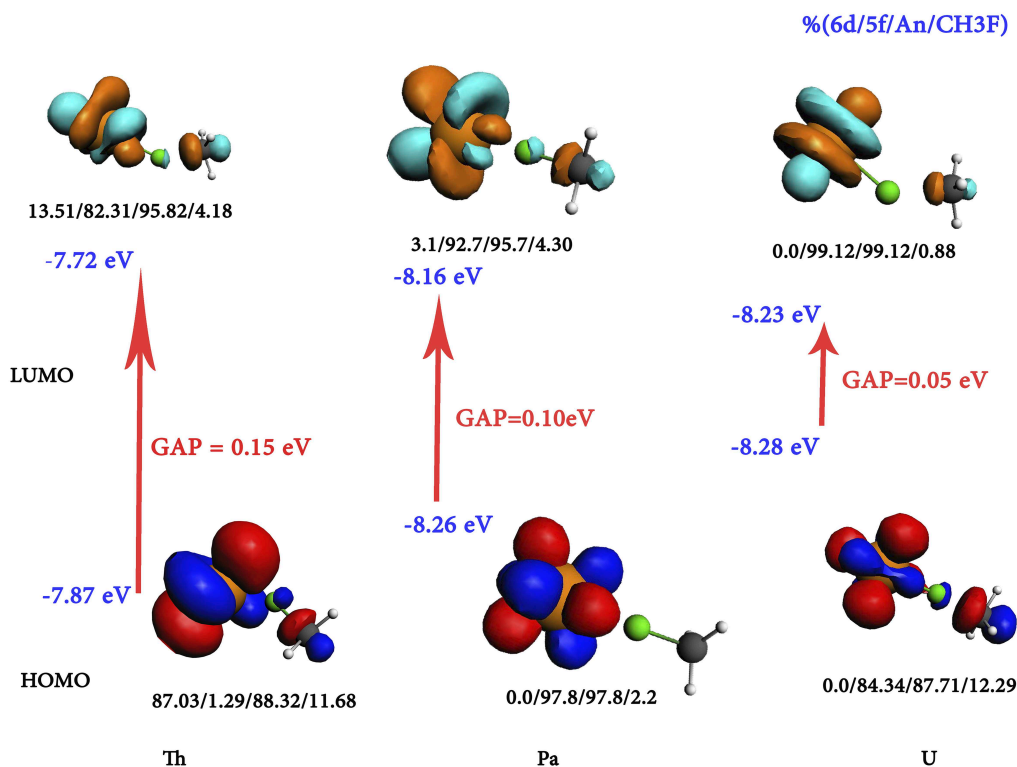


FIGURE 2.7 – Diagrammes des OMF des structures TS, calculées en phase gazeuse.

La figure 2.7 montre les deux OMF (la SOMO, orbitale moléculaire la plus haute occupée par un seul électron et la LUMO, la plus basse vacante), des états de transition des réactions  $(An^+ + CH_3F)$  et  $An = (Th, Pa \text{ et } U)$



Les pourcentages 6d/5f/An/ $CH_3F$  indiquent les poids des orbitales 6d et 5f de l'actinide An, ainsi que celui de la molécule  $CH_3F$ .

Les orbitales sont localisées majoritairement sur le métal central An et principalement de caractère 5f, sauf la SOMO de Th; la contribution de  $CH_3F$  reste minoritaire (ne dépassant pas 11 %).

On remarque que le gap SOMO-LUMO, très faible, diminue suivant l'ordre : Th > Pa > U.

## 2.8.2 Analyse des populations de Mulliken

L'analyse des populations de Mulliken (MPA) illustre bien la donation ligand-métal (les transferts de la charge majeurs du ligand  $CH_3F$  vers le métal); cette donation est mise en valeur en même temps par la charge nette métallique qui est nettement plus petite que son état d'oxydation et par les charges négatives faibles portées par l'atome F.

Les densités de spin et les charges nettes portées par le métal (Th, Pa, U) et par les ligands sont regroupées dans le tableau suivant, pour les réactions  ${}^3Th^+ + CH_3F$  et  ${}^3U^+ + CH_3F$ , prises comme exemple (les autres cas sont mentionnés dans l'annexe 2) :

${}^3Th + CH_3F$	Densité de spin (Th)	$Q(An^+)$	$Q(CH_3)$	Q(F)
IM1	2.999	+0.838(+0.692)	+0.523(+0.349)	-0.361(-0.041)
TS	2.946	+0.818(+0.643)	+0.521(+0.382)	-0.340(-0.024)
IM2	2.14	+1.210(+0.892)	+0.221(+0.263)	-0.430(-0.155)
Produits	2.012	+1.415(+1.136)	0.000 (0.000)	-0.415(-0.136)
${}^3U^+ + CH_3F$	Densité de spin (U)	$Q(An^+)$	$Q(CH_3)$	Q(F)
IM1	3.037	+0.838	+0.505	-0.343
TS	2.974	+0.842	+0.484	-0.326
IM2	3.116	1.600	-0.175	-0.425
Produits	2.044	+1.390	0.00	-0.390

TABLE 2.4 – Analyse de population de Mulliken et charges de Hirshfeld (en bleu entre parenthèses) des systèmes  $M^+ + CH_3F$  ( $M = Th, U$ ) pour tous les états de la réactions.

Les résultats indiquent que les électrons non-appariés sont principalement situés sur les ions métalliques dans les états intermédiaires IM1 et que les interactions entre  $An^+$  et  $CH_3F$  sont de nature électrostatique.

Les résultats MPA indiquent que, dans les états de transition (TS), les charges d' $An^+$ , F et  $CH_3$  sont +0.818, -0.340 et + 0.521 pour le système Th, +0.842, -0.326 et +0.484 pour celui de  ${}^3U$ . Dans l'état intermédiaire IM1, la charge positive de l'ion métallique diminue, l'atome de fluor perdant une partie de sa charge négative initiale. Dans le TS, la charge métallique est proche de la valeur initiale +1, alors que dans l'IM2, cette charge augmente considérablement.

Dans l'état final, les espèces  $An - F^+$  présentent des charges conformes aux électronégativités relatives du métal et de l'atome de fluor. Une méthode alternative à la méthode d'analyse des charges de Mulliken est fournie par l'analyse des charges de Hirshfeld (HA) qui est supposée donner des charges nettes plus réalistes que la MPA. Les charges de Hirshfeld impliquées dans les réactions  $M^+ + CH_3F$  ( $M = Th, U$ ) sont montrées en bleu entre parenthèses. On vérifie que la somme des charges Hirshfeld correspond à la charge totale nette de la molécule.

## Chapitre 3

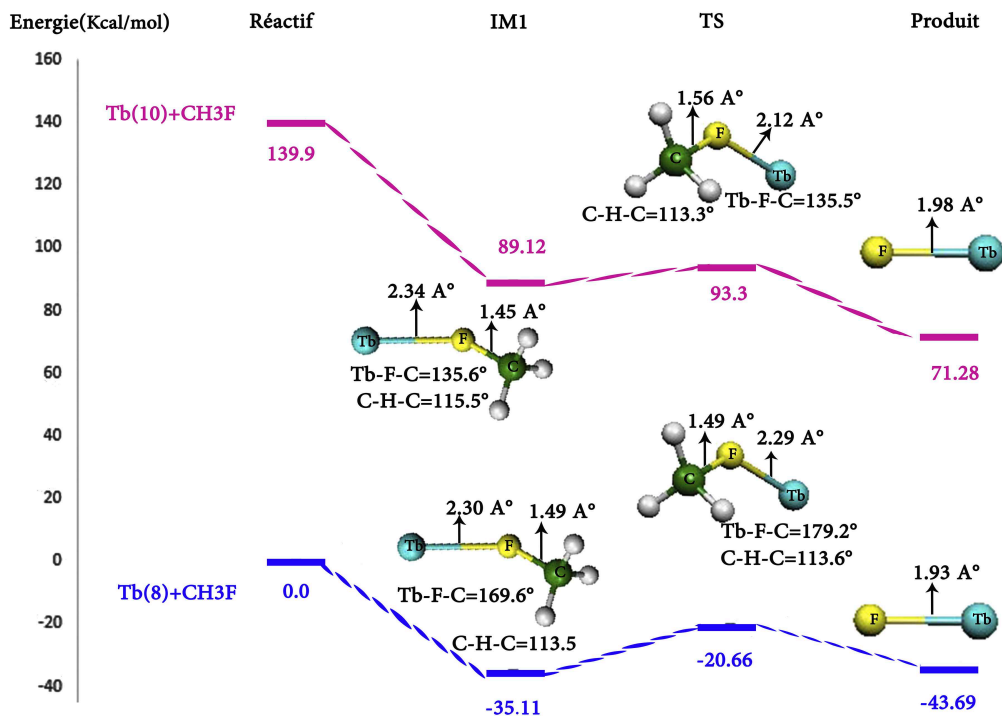
# Etude de la réaction $Ln^+ + CH_3F$ ( $Ln = Gd, Tb, Lu$ )

### 3.1 Etude de la réaction $Ln^+ + CH_3F$ ( $Ln = Gd, Tb, Lu$ )

On s'intéresse maintenant à la réactivité des monocations lanthanides, sur lesquels on a effectué des calculs LT pour étudier les réactions entre les monocations  $Ln^+$  ( $Ln = Gd, Tb, Lu$ ) et l'hydrocarbure fluoré  $CH_3F$ , en utilisant la méthode DFT relativiste ZORA/BP86/TZP.

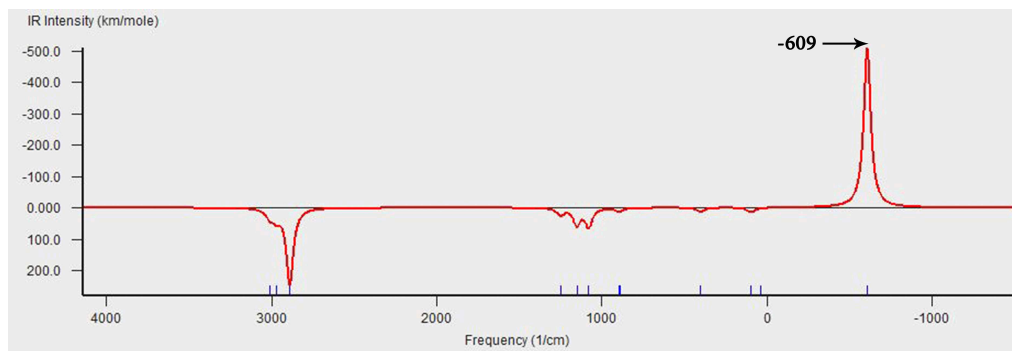
### 3.2 Etude de la réaction $Tb^+ + CH_3F$

On débute par la réaction du monocation lanthanide de  $Tb^+$  avec  $CH_3F$ , avec les profils énergétiques présentés en figure 1, incluant les géométries optimisées des états stationnaires (IM, TS et produits); deux états de spin ont été considérés (8 et 10).

FIGURE 3.1 – Profils énergétiques de la réaction ( $Tb^+ + CH_3F$ )

On remarque que la différence d'énergie entre les réactifs pour les 2 états de spin du système  $Tb^+ + CH_3F$  est très grande, ce qui montre que l'état de spin (8) est le plus stable, rendant ainsi l'autre réaction avec l'état 10 bien improbable, comme l'atteste d'ailleurs la barrière d'activation nettement plus élevée (4.18 kcal/mol pour  ${}^8Tb^+$  contre 14.45 kcal/mol pour  ${}^{10}Tb^+$ ). Pour les deux cas, la réaction présente un caractère exergonique (-68.62 et -43.69 kcal/mol respectivement).

Comme pour les éléments actinides, les calculs de fréquences révèlent un spectre de vibration du TS caractérisé par une seule fréquence imaginaire ( $-609\text{ cm}^{-1}$  pour le spin 8) (voir figure 3.2)

FIGURE 3.2 – Spectre de vibration de la réaction ( ${}^8Tb^+ + CH_3F$ ) de l'état de transition.

Pour cette fréquence de vibration, on observe les vibrations simultanées des différentes parties de la molécule, comme le montre la figure 3.3 ci-dessous :

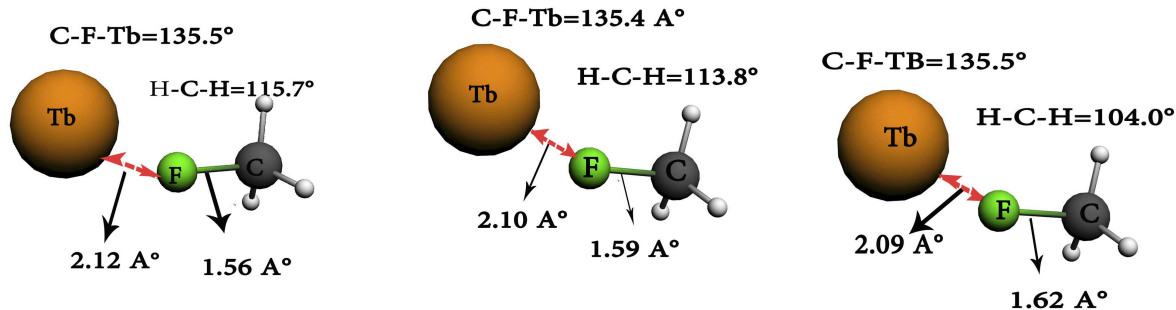


FIGURE 3.3 – Modes de vibration du complexe ( $CH_3F + Tb^+$ ) à l'état de transition, déformation (Bending) de là l'angle  $C - Tb - F$  et élongation (Stretching) de la longueur des liaisons  $Tb - F$  au niveau de pic  $-609cm^{-1}$ .

Les étapes de vibrations sont illustrées dans la figure 3.3, on observe la déformation (Bending) : c'est la variation des angles  $C-F-Tb$  et  $H-C-H$  au niveau du pic ( $f = -609cm^{-1}$ ), angle passant de  $C - F - Tb = 135.5^\circ$  à  $135.4^\circ$  puis à  $135.5^\circ$  et pour l'angle  $H-C-H$  allant de  $115.7^\circ$  à  $113.8^\circ$ , puis  $104.0^\circ$

L'autre variation observée concerne les longueurs de liaison  $C-F$  et  $Tb-F$  (élongation ou Stretching) :  $C-F$  augmente de  $1.56 \text{ \AA}$  à  $1.59 \text{ \AA}$ , puis à  $1.62 \text{ \AA}$  alors que  $Tb - F$  diminue de  $2.12 \text{ \AA}$  à  $2.10 \text{ \AA}$ , puis à  $2.09 \text{ \AA}$ .

### 3.3 Etude théorique de la réaction $Gd^+ + CH_3F$

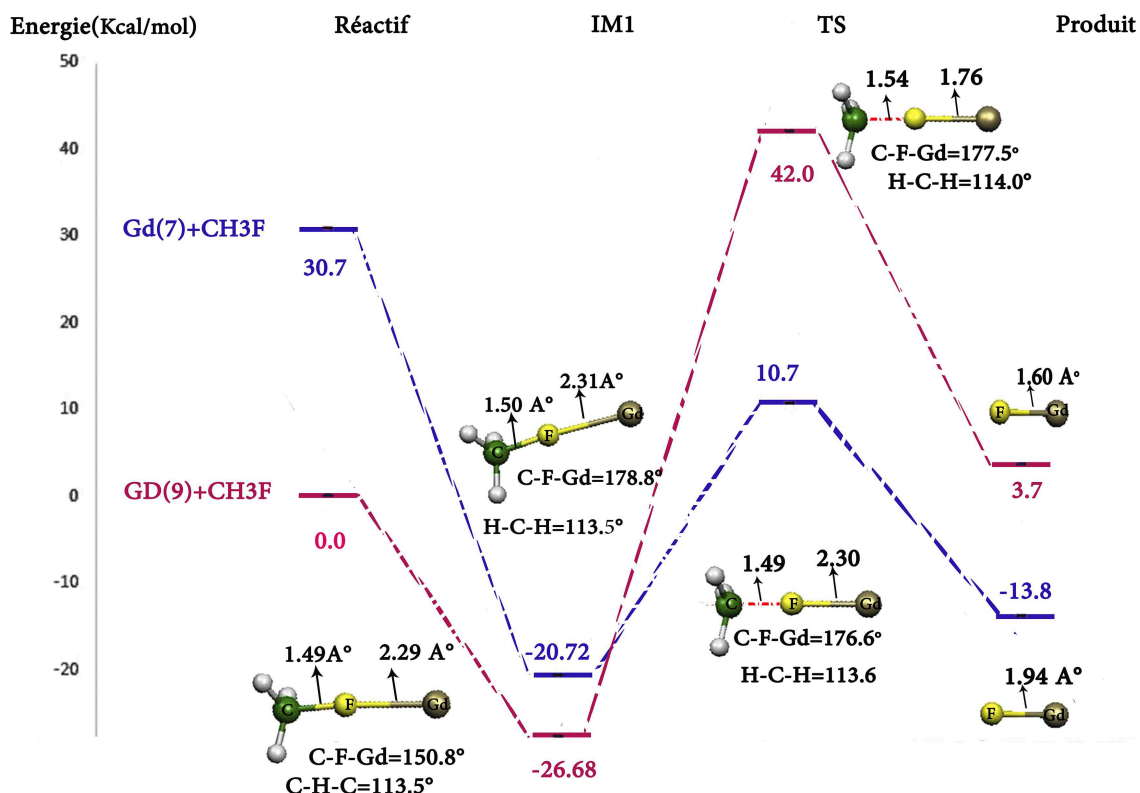
Le deuxième monocation étudié est le gadolinium lors de sa réaction avec  $CH_3F$ .

Les deux profils obtenus avec les états de spin 7 et 9 sont montrés en figure 3.4, avec les géométries de toutes les structures impliquées dans la réaction.

De même que pour le cas du système  $Gd^+ + CH_3F$ , la variation d'énergies entre les deux états de spin est très grande ( $30.7 \text{ kcal/mol}$ ), ce qui signifie que l'état de spin 9 est le plus stable.

La barrière d'activation dans ce cas est de  $68.68 \text{ kcal/mol}$ , alors qu'elle n'est que de  $31.42 \text{ kcal/mol}$  dans le cas du spin 7, ce qui peut être un facteur favorisant pour la réaction, surtout qu'un croisement de spin est observé entre l'IM1 et le TS.

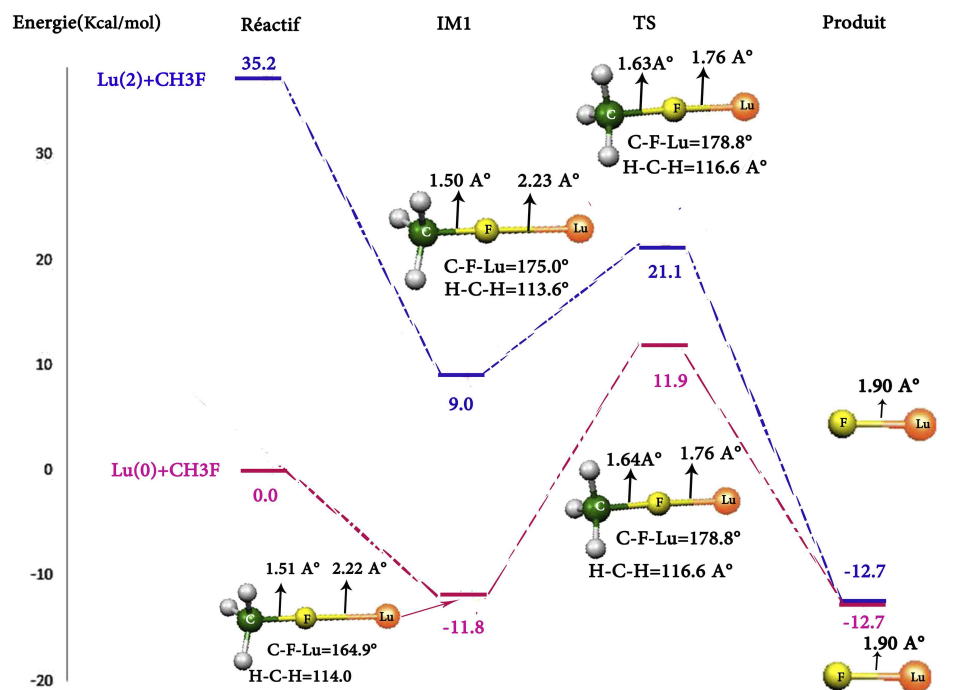
Par ailleurs, on remarque que l'énergie de réaction est égale à  $3.7$  et  $-44.4 \text{ kcal/mol}$  pour les spins 9 et 7 respectivement

FIGURE 3.4 – Profil énergétique de la réaction ( $Gd^+ + CH_3F$ ).

### 3.4 Etude théorique de la réaction $Lu^+ + CH_3F$

Dans ce cas de Lu, dont les profils énergétiques sont donnés en figure 3.5, on constate que l'état singlet (0) est le plus bas en énergie par rapport à l'état triplet (2), avec une différence d'énergie entre les deux états de spin égale à 35.2 eV ; d'autre part, l'énergie d'activation relative au spin 2 est de 12.1 kcal/mol, par contre le spin 0 présente une valeur très élevée égale à 23.7 kcal/mol.

D'autre part, l'énergie de réaction est  $-47.9$  et  $-12.7$  kcal/mol pour les spins 2 et 0 respectivement. En effet, la réaction de l'état triplet est favorable cinétiquement et thermodynamiquement.

FIGURE 3.5 – Profil énergétique de la réaction ( $Lu^+ + CH_3F$ ).

Dans ce cas de Lu, on constate que l'état singlet (0) est le plus bas en énergie par rapport à l'état triplet (2), avec une différence d'énergie entre les deux états de spin égale à 35.2 eV, d'autre part, l'énergie d'activation relative au spin 2 est de 12.1 kcal/mol, par contre le spin 0 présente une valeur très élevée égale à 23.7 kcal/mol.

D'autre part, l'énergie de réaction est  $-47.9$  et  $-12.7$  kcal/mol pour les spins 2 et 0 respectivement. En effet, la réaction de l'état triplet est plus favorisée cinétiquement et thermodynamiquement.

### 3.5 Mécanisme réactionnel dans le cas des monocations lanthanides

L'analyse des structures impliquées dans les réactions  $Ln^+ + CH_3F$ , présentées dans les figures 3.3-3.5, montre un processus réactionnel décrit comme suit : le rapprochement des réactifs est attractif ayant pour résultat la formation d'un complexe IM1 *ion - dipôle* stable,  $Ln^+ - CH_3F$ .

Après cette étape, le changement géométrique le plus significatif est l'allongement de la liaison  $C - F$ , tandis qu'au niveau énergétique, le complexe intermédiaire se situe au-dessous des réactifs de l'état fondamental. Après le TS, où la liaison  $C - F$  est rompue, l'ion lanthanide est lié à l'atome de fluor, cette dernière structure (TS) reliant l'IM1 et les produits (l'espèce ionique  $LnF^+$  et le radical libre  $CH_3$ ) sans aucun état intermédiaire IM2 entre le TS et les produits.

En effet, les TS relient l'état intermédiaire IM1 par le chemin backward et les produits par le chemin forward. Ce mécanisme est qualifié de mécanisme Harpon, caractérisé par l'inexistence d'état intermédiaire IM2 entre le TS et les produits.

Les trois monocations étudiés  $Ln^+$  procèdent donc avec le même mécanisme lors de leurs réactions avec  $CH_3F$  : le mécanisme Harpon.

Dans toutes ces réactions et pour tous les états de spin considérés, l'état de transition relie un seul état intermédiaire IM1.

### 3.6 Considérations énergétiques des réactions

On donne dans le tableau 3 ci-dessous, les énergies d'activation et de réaction calculées au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP.

$Ln^+$	Barrière d'activation ( kcal/mol)	Energie de réaction (kcal/mol)
${}^7Gd^+$	31.42	-44.4
${}^9Gd^+$	68.68	3.7
${}^8Tb^+$	14.45	-34.69
${}^{10}Tb^+$	4.18	-68.62
${}^0Lu^+$	23.7	-12.7
${}^2Lu^+$	12.1	-47.9

TABLE 3.1 – Energie de TBE de réaction et barrière d'activation au niveau ZORA/BP86/TZP.

D'après le tableau ci-dessus, on constate que les énergies d'activation varient de 4.18 kcal/mol pour  ${}^{10}Tb^+$  à 68.68 kcal/mol pour  ${}^9Gd^+$  montrant ainsi que toutes les réactions sont exergoniques. Avec les barrières d'activation données dans le tableau 3.1, on peut classer la capacité des monocations lanthanides pour activer la liaison  $C - F$  du fluorométhane, en d'autres termes leurs réactivités, comme suit :  ${}^9Gd^+ > {}^7Gd^+ > {}^0Lu^+ > {}^8Tb^+ > {}^2Lu^+ > {}^{10}Tb^+$  .

On remarque que l'énergie d'activation pour les lanthanides est plus grande par rapport à celle des actinides. Ceci nous montre clairement qu'il est plus facile de rompre une liaison  $C - F$  de  $CH_3F$  par un monocation actinide que par son homologue lanthanide.

### 3.7 Analyses réalisées :

Comme pour les actinides on a procédé à plusieurs analyses : analyse orbitalaire, analyse des populations de Mulliken et analyse des charges de Hirshfeld.

### 3.8 Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF) :

Dans le but d'étudier le rôle des orbitales du métal central lors des réactions avec l'hydrocarbure fluoré, on entreprend une analyse orbitalaire en donnant les énergies et les compositions des orbitales moléculaires frontières (OMF).

On donne, en figure 3.6, les OMF avec les pourcentages  $\%(5d/4f/Ln/CH_3F)$  pour les contributions orbitales métalliques 5d et 4f.

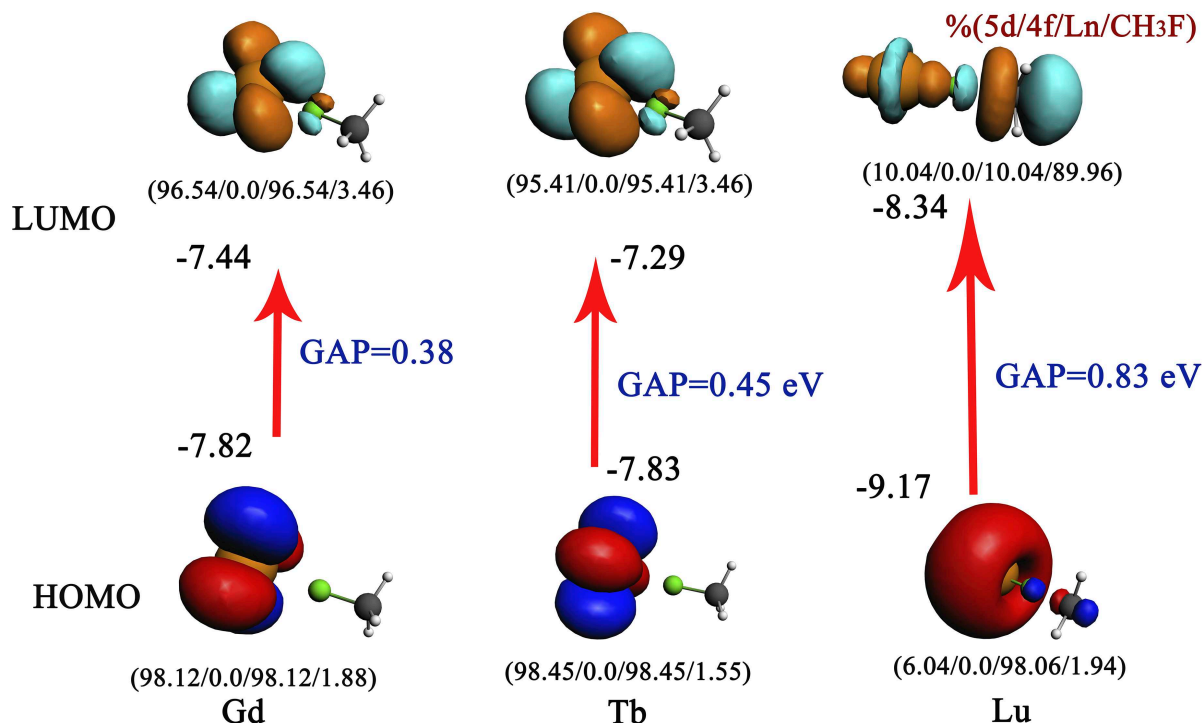


FIGURE 3.6 – Diagrammes des OMF des structures TS, calculées en phase gazeuse.

D'après la figure 3.6, les énergies des HOMOs des composés de lanthanides sont plus basses comparativement à celles des actinides ; d'autre part, on note une contribution majoritaire des électrons 5d dans les HOMO des composés organo-actinides (plus de 90%), alors que celle des orbitales 4f des lanthanides est nulle dans les trois cas.

Les orbitales sont localisées majoritairement sur le métal central Ln et principalement de caractère 5d, sauf pour la LUMO de Lu (10% environ). La contribution de l'entité  $CH_3F$  est très faible, excepté pour Lu (avec 90%). Par ailleurs, on note que le gap HOMO-LUMO, de valeur faible, augmente de Gd à Lu, contrairement à ce qui a été observé pour les actinides

### 3.9 Analyse de populations de Mulliken et analyse des charges de Hirshfeld :

Pour rendre compte des principaux transferts de charge se déroulant dans les systèmes étudiés, on a effectué deux analyses de charges : Mulliken et Hirshfeld. Les densités de spin et les charges nettes portées par le métal (Gd, Tb, Pu) et par les ligands sont données dans le tableau 3.2 ci-dessous :

L'analyse des populations de Mulliken (MPA) illustre bien la donation ligand-métal (les transferts de la charge majeure du ligand  $CH_3F$  vers le métal) ; cette donation est mise en valeur en même temps par la charge nette métallique qui est nettement plus petite que son état d'oxydation, et par les charges négatives faibles portées par l'atome F.

Les résultats indiquent que les électrons non-appariés sont principalement situés sur les ions métalliques dans les états intermédiaires IM1 et que les interactions entre  $Ln^+$  et  $CH_3F$  sont de nature électrostatique.



${}^7Gd^+$	SP	$Q(Ln^+)$	$Q(CH_3)$	$Q(F)$
IM1	6.988	0.789(+0.732)	0.474 (0.301)	-0.262(-0.069)
TS	7.062	0.559(+0.610)	0.477 (0.410)	-0.036(-0.020)
Produits	5.946	1.206(+1.048)	0.00 ((0.00))	-0.206(-0.048)

TABLE 3.2 – Analyse des charges de MPA et HA (en bleu) des systèmes  ${}^7Gd^+ + CH_3F$ .

Dans l'état intermédiaire IM1, la charge positive de l'ion métallique diminue, l'atome de fluor perdant une partie de sa charge négative initiale.

Dans le TS, la charge métallique est faible par rapport les actinides.

Dans l'état final, les espèces  $An - F^+$  présentent des charges conformes aux électronégativités relatives du métal et de l'atome de fluor.

L'analyse de Hirshfeld montre que les charges nettes atomiques s'accordent bien avec l'intuition chimique.

Dans le tableau 3.2, sont données les charges atomiques de Hirshfeld, au cours de la réaction, des différents systèmes, pour le cas représentatif du mécanisme "Harpon", celui de la réaction  ${}^7Gd^+ + CH_3F$  (charges nettes de  $CH_3$ , des atomes Gd et F pour tous les états stationnaires impliqués dans la réaction). Cette réaction peut être assimilée à une réaction de simple transfert de charge à partir de l'IM1, dans lequel un électron est transféré des orbitales atomiques de  $Gd^+$  aux orbitales de la molécule  $CH_3F$  dans la première étape de la réaction ( $IM1 \mapsto TS$ ).

En comparant ce résultat à celui obtenu dans le cas des actinides où le mécanisme prépondérant est l'insertion-élimination, on trouve que le transfert est plus important que dans le cas du mécanisme harpon observé dans les réactions de monocations lanthanides avec la molécule  $CH_3F$ .

La donation ligands-métal est montrée par la charge nette du métal central et les faibles charges négatives portées par les autres ligands.

On remarque les charges nettes portée par le métal central lanthanide sont plus élevées que celles des actinides, ce qui signifie que la donation métal-ligands est plus importante dans les complexes d'actinides.

# Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons traité la réactivité en phase gazeuse d'une série de monocations actinides et lanthanides vis-à-vis du fluorométhane  $CH_3F$ . Pour ces deux études, nous avons mis en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité dans son approche relativiste (technique DFT/ZORA/BP86).

La surface d'énergie potentielle a été explorée au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT/ (BP86) et les chemins de réaction ont été caractérisés par la localisation des points stationnaires correspondants.

L'étude a montré tout d'abord que les ions actinides interagissent plus fortement avec la molécule  $CH_3F$  que leurs homologues lanthanides (distances métal central-ligands plus courtes dans les composés d'actinides par rapport à celles observées dans les complexes de lanthanides).

D'autre part, ces travaux ont précisé l'importance du rôle joué par les orbitales 5f des métaux actinides (OMF constituées majoritairement par les électrons 5f), alors que les orbitales 4f des lanthanides participent très peu aux liaisons chimiques.

Les calculs des énergies d'activation ont montré que les réactions sont cinétiquement favorables.

Les structures intermédiaires et les états de transition ont été localisés en utilisant des calculs LT et IRC.

L'activation de la liaison  $C - F$  pour former  $M - F^+$  ( $M = An, Ln$ ) est le processus principal de la réaction ; elle procède suivant un mécanisme de type *harpon* dans le cas de lanthanides (Gd, Tb, Lu) et un mécanisme dit *insertion - élimination* dans le cas des actinides (Th, Pa, U).

L'énergie d'activation augmente avec le numéro atomique de l'actinide. Basé sur les résultats des barrières d'activation, l'ordre suivant de réactivité envers l'activation de la liaison  $C - F$  est présenté :  $Th^+ > Pa^+ > U^+$  pour les actinides et  ${}^9Gd^+ > {}^7Gd^+ > {}^0Lu^+ > {}^8Tb^+ > {}^2Lu^+ > {}^{10}Tb^+$  pour les lanthanides.

La contribution des orbitales f est calculée majoritaire chez les actinides (5f), contrairement aux lanthanides où l'orbitale 4f participe très peu aux liaisons, ce rôle essentiel étant tenu par l'orbitale 5d. analyses effectuées sur ces réactions (orbitalaire, Mulliken et Hirshfeld) nous ont permis de décrire les interactions entre les orbitales de métal (Pa, U, Th),(Gd, Tb, Pu) et l'hydrocarbure fluoré  $CH_3F$  ; cette étude a permis de mettre en relief l'importance des orbitales 5f des actinides dans la réactivité des cations actinides , alors que les orbitales n'interviennent pratiquement pas lors de la réactivité des lanthanides.

Enfin, ce travail d'initiation à la recherche nous a permis de nous familiariser et de bien utiliser certains logiciels de chimie quantique tels qu'ADF (Amsterdam Density Functional) pour les calculs et MOLEKEL pour la visualisation de molécules.

# Bibliographie

[1](a) W.J. Evans, J.R. Walensky, J.W. Ziller, A.L. Rheingold, *Organometallics*, 2009,28, 3350. (b) W.J. Evans, N.A. Siladke, J.W. Ziller, *Chem. Eur. J* , 2010, 796.

[2]P.Hohenberg,W. Kohn,Phys. Rev. B (1964) 136.

[3] W. Kohn, L. Sham, *J. Phys. Rev. A* (1965),1133.

[4] D. L. Clark, M. M. Miller, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 772.

[5] ADF2010.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, [http :/www.scm.com](http://www.scm.com).

[6] MOLEKEL4.3. P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland). 2000. [http ://www.cs.ch/molkelcs](http://www.cs.ch/molkelcs).

[7] C. Gonzalez, H.B. Schlegel,*J. Chem. Phys.* 90 (1989) 2154

[8] H.H. Conreth, G.Hornung,H.Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 9960.

[9] J.B.Schilling, J.L. Beauchamp, *J.Am. Chem.Soc.*,H.Schwarz, *J.Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10734.

[10](a) J.P. Perdew, *Phys. Rev.*, 1986, B33, 8822.(b) erratum J.P. Perdew, *Phys. Rev.*, 1986, B33, 7046.

[11] A.D. Becke,Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.

[12] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 1883.

- [13] F.L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* 1977, 44, 129.
- [14] H.H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* 1995, 14, 992.
- [15] K.J. de Almeida, H.A. Duarte, *Organometallics*, 2010, 29, 3735.
- [16] P.B. Armentrout, J.L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.*, 85, 1981, 4103.
- [17] (a) P. Zhao, Y.C. Wang, Y. Sheng, Y.M. Jia, *Comp. Theor. Chem.*, 2017, 1114, 140. (b) C. Cheng, C.Y. Wang, P. Huai, Z.Y. Zhu, *Procedia Chem.* 2012, 7, 460.
- [18] Elkechai, S. Meskaldji, A. Boucekkine, L. Belkhiri, D. Bouchet, M. Amarouche, C. Clappe, D. Hauchard, M. Ephritikhine, *Mol. Struct.(Theochem.)*, 2010, 954, 115.
- [19] K.J. de Almeida, A. Cesar, *Organometallics* 2006, 25, 3407.
- [20] (a) P. Ma, Y.C. Wang, W.X. Wang, Z.P. Deng, G.P. Niu, X.L. Wang, *Comp. Theor. Chem.* 2016, 1085, 23. (b) Y.Jin, Y. Wang, Z.Geng, H. Wang, Y. Gan, *J. Organomet. Chem* 2012, 717, 195.
- [21] H.H. Cornehl, G. Hornung, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 9960.
- [22] G.K. Koyanagi, X. Zhao, V. Blagojevic, M.J.Y. Jarvis, D.K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2005, 241, 189.
- [23] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, 140, A1133.
- [24] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 1964, 136, B864.
- [25] (a) C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor Chem Acc* 1998, 99, 391. (b) ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit.
- [26] P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends, *Int J Quantum Chem* 1988, 33, 87.
- [27] G. te Velde, E.J. Baerends, *J Comput Phys* 1992, 99, 84.

[28] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T.Ziegler, *J. Comp. Chem.*, 2001, 22, 931.

[29] E.J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem Phys* 1973, 2, 41.

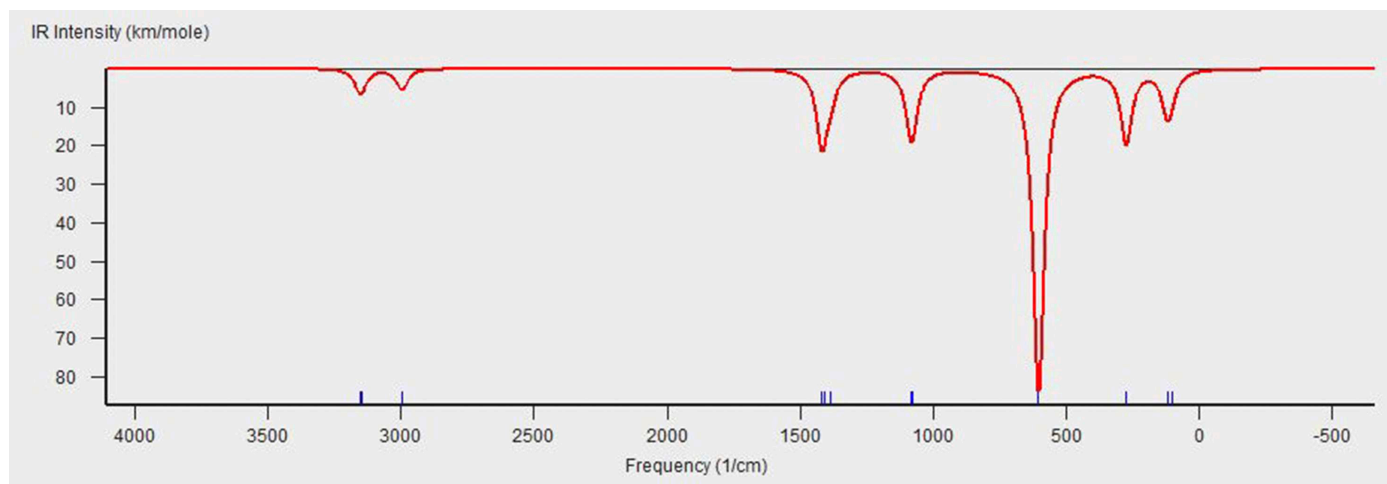
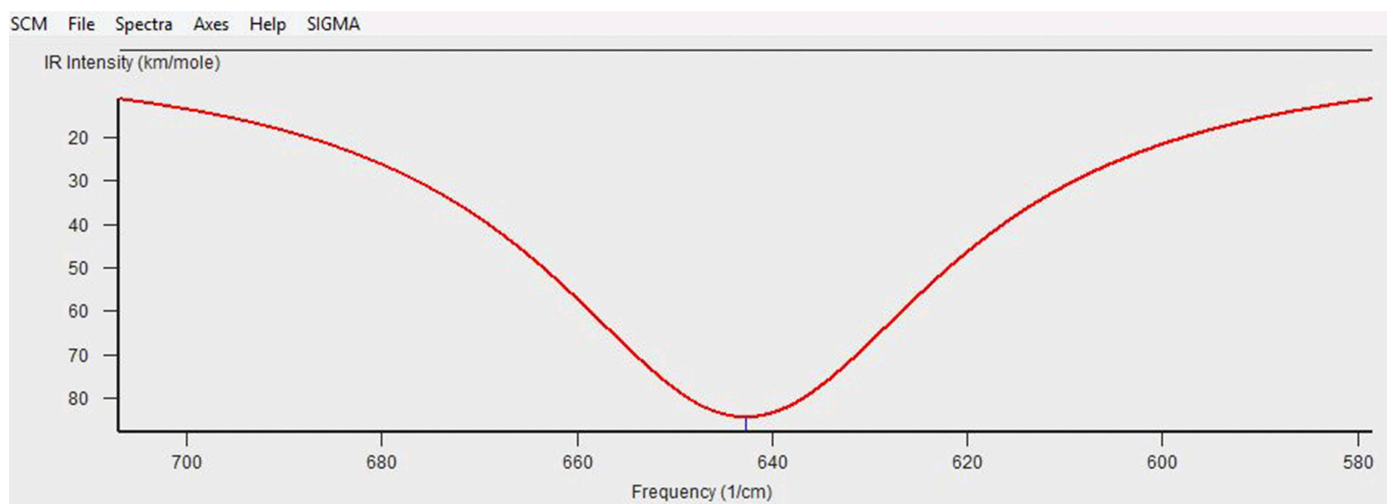
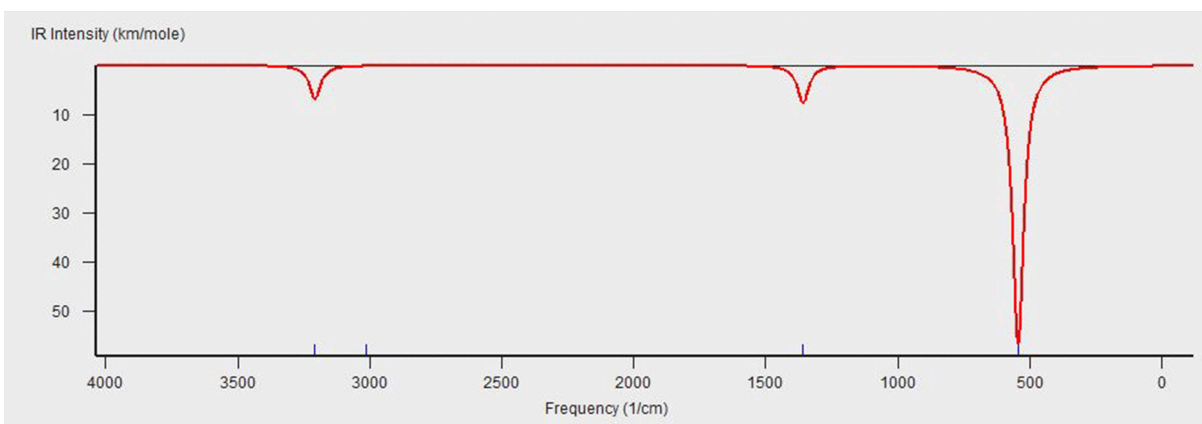
[30] A.D. Becke, *Phys. Rev.*, 1988, A38, 3098.

[31] J.P. Perdew, *Phys. Rev.*, 1986, B33, 8822.

[32] E. van Lenthe, A.E. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 8943.

[33] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, New-York, 2006.



FIGURE 3.8 – Fréquence de l'état intermédiaire 1 de  $Th^+ + CH_3F$ FIGURE 3.9 – Fréquence du produit  $ThF^+$ FIGURE 3.10 – Fréquence du radical  $CH_3$

```

=====
H I R S H F E L D   C H A R G E   A N A L Y S I S
=====

For each fragment: the (numerical) integral of rho(scf) * rho(fragment)/rho(sum-of-fragments)
(nuclear charges are included, electrons are counted negative)

The fragments and their ordering are defined in the early G E O M E T R Y output section.
If you use single-atom fragments, this usually implies that all atoms of the same
chemical type are grouped together. This may not be the order in which you listed them
in the input file!

  1  C                0.0320
  2  F               -0.1026
  3  H                0.0736
  4  H                0.0779
  5  H                0.0800
  6  Th              0.8390

Sum of these charges (accuracy NumInt/Tails) =          0.99998103

```

FIGURE 3.11 – Fichier résultat de calcul de l'ADF pour Hirshfeld

```

=====
M U L L I K E N   P O P U L A T I O N S
=====

The survey below gives for each atom:
a) the total charge (Z minus electrons)
b) the net spin polarization (nr of electrons spin-A minus spin-B)
c) for each spin the atomic electron valence density (integrated) per L-value.

Atom          Charge      Spin density      S          P          D          F
----          -
1 C           0.6837         0.0052   A: 0.4566   1.1712   0.0330   0.0000
              -              -              B: 0.4561   1.1665   0.0330   0.0000
2 F          -0.3786        -0.0126   A: 0.9345   2.7343   0.0141   0.0000
              -              -              B: 0.9402   2.7418   0.0135   0.0000
3 H          -0.0809         0.0005   A: 0.5060   0.0347   0.0000   0.0000
              -              -              B: 0.5057   0.0345   0.0000   0.0000
4 H          -0.0689         0.0002   A: 0.5003   0.0343   0.0000   0.0000
              -              -              B: 0.5002   0.0341   0.0000   0.0000
5 H          -0.0637         0.0002   A: 0.4979   0.0341   0.0000   0.0000
              -              -              B: 0.4978   0.0340   0.0000   0.0000
6 Th          0.9083         3.0064   A: 1.9463   3.0117   1.9630   0.1280
              -              -              B: 1.0071   3.0090   0.0177   0.0088

```

FIGURE 3.12 – Fichier de résultat de calcul output de l'ADF pour Mulliken



${}^5U + CH_3F$	Densité de spin (U)	$Q(An^+)$	$Q(CH_3)$	Q(F)
IM1	4.992	+0.863(+0.732)	+0.481(+0.323)	-0.344 (-0.056)
TS	4.870	+0.930(+0.779)	+0.448(+0.322)	-0.378(-0.101)
IM2	4.762	+0.940(+0.910)	+0.456(+0.352)	-0.382(-0.121)
Produits	4.069	+1.394(+1.176)	0.000 (0.000)	-0.394 (-0.176)
${}^4Pa^+ + CH_3F$	Densité de spin (Pa)	$Q(An^+)$	$Q(CH_3)$	Q(F)
IM1	4.004	+0.834 (+0.699)	+0.527 (+0.358)	-0.362 (-0.057)
TS	3.884	+0.927 (+0.738)	+0.505 (+0.361)	-0.432 (-0.100)
IM2	3.235	1.191 (+0.928)	0.246 (+0.270)	-0.437 (-0.198)
Produits	3.045	+1.409 (+1.174)	0.000 (0.000)	-0.409 (-0.174)
${}^2Pa^+ + CH_3F$	Densité de spin (Pa)	$Q(An^+)$	$Q(CH_3)$	Q(F)
IM1	2.048	0.797 (+0.687)	0.496(+0.371)	-0.293(-0.058)
TS	1.910	+0.921(+0.737)	+0.496(+0.355)	-0.417(-0.092)
IM2	2.070	1.533(+1.216)	-0.114(-0.044)	-0.419(-0.172)
Produit	1.033	+1.415(+1.173)	0.000 (0.000)	-0.415(-0.173)

TABLE 3.3 – Analyse de population de Mulliken et charges de Hirshfeld (en bleu entre parenthèses) de quelques systèmes actinides  $M^+ + CH_3F$  ( $M = Pa, U$ ) pour tous les états de la réactions.