

THESE

présentée au laboratoire de Physique Quantique

IRSAMC, UMR5626 du CNRS

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER

Spécialité : Chimie Théorique

par

Fabienne BESSAC

**Étude théorique de gros systèmes : analyse de liaison et
modélisation.**

Soutenue le 17 décembre 2004 devant

Jury

Rapporteur	Chantal DANIEL	Directrice de recherche à l'Université de Strasbourg
Rapporteur	Michael DOLG	Professeur à l'Université de Köln
	Michel ÉTIENNE	Professeur à l'Université Paul Sabatier
	Hansjörg GRÜTZMACHER	Professeur à l'Université de Zürich
	Fabienne ALARY	MCF à l'Université Paul Sabatier (Directrice)
	Gernot FRENKING	Professeur à l'Université Marburg (Directeur)

This does not mean that every chemical student should be able to make his own theoretical calculations - this would be ridiculous, and will probably never happen.

C. A., Coulson.
Valence, Oxford University Press, Oxford, **1952**.

Table des matières

Listes des acronymes	8
Introduction	12
1 Théories et modèles de la chimie quantique	16
1.1 Introduction	16
1.2 Equations et principes fondateurs	17
1.2.1 Equation de Schrödinger	17
1.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	17
1.2.3 Approximation monoélectronique	19
1.2.4 Fonctions de base	20
1.2.5 Equations de Roothaan	24
1.3 Corrélation électronique	26
1.3.1 Méthodes variationnelles	27
1.3.2 Méthodes perturbatives (MBPT)	29
1.3.3 Méthodes <i>Coupled-Cluster</i> (CC)	32
1.3.4 Conclusion	34
1.4 Méthodes de la fonctionnelle de la densité	34
1.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	35
1.4.2 Equations de Kohn et Sham	37

1.4.3	Différents types de fonctionnelles	38
1.4.4	Performances de la DFT	40
1.4.5	Etats excités – théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)	41
1.5	Traitement des effets relativistes	42
1.5.1	Equation de Dirac	43
1.5.2	Développement de Pauli – Approximation régulière d’ordre zéro (ZORA)	44
1.6	Pseudopotentiels atomiques	46
1.6.1	Séparation cœur-valence – approximation du cœur gelé	47
1.6.2	Potentiels modèles	49
1.6.3	Pseudopotentiels	50
1.6.4	Effets relativistes	52
1.6.5	Limitations	53
1.7	Méthodes d’analyse de la fonction d’onde	53
1.7.1	Méthodes de décomposition de l’énergie d’interaction	53
1.7.2	Analyse Natural Bond Orbital (NBO)	54
1.7.3	Densité électronique – analyse topologique	56
2	Formalisme des potentiels effectifs de groupe (EGP)	62
2.1	Introduction	62
2.2	Potentiels effectifs de groupe	64
2.2.1	Divers types de potentiels moléculaires	64
2.2.2	Présentation des EGP	66
2.3	Méthode d’extraction	71
2.3.1	Carbone monoxyde – carbonyle	71
2.3.2	Extraction 1 – calcul de référence	72

2.3.3	Extraction 2 – pseudo-orbitales de valence	75
2.3.4	Extraction 3 – détermination de l’opérateur $\widehat{\mathbf{W}}^{\text{EGP}}$	79
2.4	Opérateur pseudopotentiel de groupe	85
2.4.1	Forme diagonale de l’opérateur	85
2.4.2	Implémentation de la recherche de l’opérateur	88
2.5	Modélisation du ligand carbonyle par la méthode EGP	98
2.5.1	Absorption du carbonyle sur une surface métallique	98
2.5.2	Densité électronique	100
2.5.3	Etats excités	101
2.5.4	Conclusion	102
2.6	Annexes du chapitre 2	104
2.6.1	Modèles de liaison de Ni-CO	104
2.6.2	Densité électronique	105
2.6.3	Etats excités	108
2.6.4	Article – Bessac <i>et al.</i> , <i>J. Phys. Chem. A</i> 2003 , <i>107</i> , 9393.	111

3 Résultats préliminaires sur l’utilisation des EGP dans le développement de méthodes hybrides **122**

3.1	Introduction	122
3.2	Mécanique moléculaire	125
3.3	Diverses méthodes de QM/MM	128
3.3.1	Systèmes soluté/solvant – macromolécules	129
3.3.2	Jonction entre les régions QM et MM pour les macromolécules . . .	130
3.3.3	ONIOM	133
3.4	EGP et méthodes hybrides	137
3.4.1	Méthodes de QM/MM et EGP	137
3.4.2	ONIOM et EGP	137

3.5	Conclusion	143
4	Pourquoi BCl₃ est-il un acide de Lewis plus fort que BF₃ par rapport aux bases fortes comme NH₃ ?	144
4.1	Méthodes de décomposition de l'énergie d'interaction	144
4.1.1	Analyse EDA	146
4.1.2	Méthode de partition de l'énergie dans ADF	151
4.1.3	Autres méthodes de partition de l'énergie	152
4.2	Préliminaires à l'étude de l'exemple	153
4.2.1	Divers types de liaison	153
4.2.2	Types de liaison et groupes de symétrie	153
4.3	Application - acidités de Lewis comparées de BCl ₃ et BF ₃	157
4.3.1	Présentation de la polémique	157
4.3.2	Diverses approches	158
4.3.3	Discussion	160
4.3.4	Conclusion	165
4.4	Annexes du chapitre 4	170
4.4.1	Tables de caractère	170
4.4.2	Article – Bessac <i>et al.</i> , <i>Inorg. Chem.</i> 2003 , <i>42</i> , 7990.	171
5	Amines et phosphines dans des complexes de type donneur-accepteur	178
5.1	Introduction	178
5.2	Ligands phosphines	180
5.2.1	Liaisons avec les métaux de transition du groupe 6	180
5.2.2	Liaisons avec les éléments du groupe principal	185
5.3	Ligands amines	187
5.3.1	Liaisons avec les métaux de transition du groupe 6	187
5.3.2	Liaisons avec les éléments du groupe principal	190

5.4	Discussion et conclusion	191
5.5	Annexes du chapitre 5	196
5.5.1	Ligands phosphines	196
5.5.2	Ligands amines	203
5.5.3	Discussion et conclusion	210
6	Modes de liaison particuliers des atomes du groupe 15	212
6.1	Introduction	212
6.2	Choix des fragments pour la décomposition	217
6.3	Décomposition de l'énergie d'interaction	221
6.3.1	Séries 1 et 3	221
6.3.2	Séries 2 et 4	224
6.3.3	Série 5	226
6.3.4	Série 6	226
6.4	Conclusion	228
6.5	Annexes du chapitre 6	230
6.5.1	Energies d'interaction, de dissociation de liaison et de préparation calculées sans contrainte de symétrie	230
6.5.2	Résultats de la décomposition de l'énergie d'interaction avec contraintes de symétrie	233
	Conclusion	240
	Bibliographie	244

Listes des acronymes

ADF	<i>Amsterdam Density Functional</i>
AIM	<i>Atom In Molecule</i>
AIMP	<i>Ab Initio Model Potential</i>
AMBER	<i>Assisted Model Building with Energy Refinement</i>
AREP	<i>Average Relativistic Effective Potential</i>
BSSE	<i>Basis Set Superposition Error</i>
CASSCF	<i>Complete Active Space Self Consistent Field</i>
CC	<i>Coupled-Cluster</i>
CCSD	<i>Coupled-Cluster Singles and Doubles</i>
CCSD(T)	<i>Coupled-Cluster Singles and Doubles (and perturbative Triples)</i>
CHARMM	<i>Chemistry HARvard Molecular Mechanics</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
CIS	<i>Configuration Interaction Singles</i>
COT	ion cyclooctatriényle
CPU	<i>Central Processing Unit</i>
Cp	ion cyclopentadiényle- η^5
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
CISOV	<i>Constrained Space Orbital Variations</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>

DAC	<i>Divide And Conquer method</i>
DCD	<i>Dewar-Chatt-Duncanson model</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DMA	<i>Distributed Multipole Analysis</i>
DMM	<i>Density Matrix Minimization</i>
ECP	<i>Effective Core Potential</i>
EDA	<i>Energy Decomposition Analysis</i>
EFP	<i>Effective Fragment Potential</i>
EGP	<i>Effective Group Potential</i>
ETS	<i>Extended Transition-State</i>
FF	<i>Force Field</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GHO	<i>Generalized Hybrid Orbital</i>
GMP	<i>Group Model Potential</i>
GTO	<i>Gaussian Type Orbital</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IC	<i>Interaction de Configurations</i>
IMOMM	<i>Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics method</i>
IMOMO	<i>Integrated Molecular Orbital and Molecular Orbital method</i>
IMPT	<i>InterMolecular interactions by Perturbation Theory</i>
KS	<i>Kohn-Sham</i>
LCP	<i>Ligand Close Packing</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LSCF	<i>Local Self Consistent Field</i>
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>

LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MBPT	<i>Many-Body Perturbation Theory</i>
MCSCF	<i>MultiConfiguration Self Consistent Field</i>
MM	<i>Molecular Mechanics</i>
MM2/MM3	<i>Molecular Mechanics</i>
MP	méthodes perturbatives de Møller-Plesset
MRCI	<i>MutiReference Configuration Interaction</i>
MVPO	<i>Molecular Valence Pseudo-Orbitals</i>
NAO	<i>Natural Atomic Orbital</i>
NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
NEDA	<i>Natural Energy Decomposition Analysis</i>
OM	Orbitale Moléculaire
ONIOM	<i>Our N-layered Integrated molecular Orbital/molecular Mechanics approach</i>
PHBH	<i>P-HydroxyBenzoate Hydroxylase</i>
QM	<i>Quantum Mechanics</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
RVS	<i>Reduced Variational Space</i>
SAPT	<i>Symmetry Adapted Perturbation Theory</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
SDCI	<i>Singles and Doubles Configuration Interaction</i>
SPC/E	<i>Single Point Charge-Extended</i>
SPG	<i>Symmetry Point Group</i>
STO	<i>Slater Type Orbital</i>
TDDFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
TIM	<i>Triosephosphate IsoMerase</i>

TIP3P	<i>Transferable Intermolecular Potential water model</i>
UFF	<i>Universal Force Field</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
VB	<i>Valence Bond</i>
VSEPR	<i>Valence Shell Electron Pair Repulsion</i>
ZORA	<i>Zero Order Relativistic Approximation</i>
ZPE	<i>Zero Point Energy</i>

Introduction

La connaissance de la structure électronique des molécules est très importante pour comprendre la géométrie, les propriétés et la réactivité. Les modèles purement classique de l'atome et des molécules ne peuvent rendre-compte de certaines propriétés comme les spectres d'absorption et d'émission. Le besoin d'expliquer ces phénomènes a conduit au développement de la mécanique quantique qui a permis de développer des théories précises et quantitatives de la structure électronique des molécules. Cependant, des modèles simples issus de la mécanique quantique sont utilisés pour décrire les molécules dont :

- la théorie de Lewis qui permet d'accéder au schéma des liaisons au sein d'une molécule [1],
- la théorie VSEPR qui permet de prévoir leurs géométries [2].

De plus, l'utilisation de notions simples comme la symétrie, le recouvrement ou l'électronégativité permet de développer une méthode d'analyse qualitative de la structure électronique des composés et des propriétés qui en découlent (géométrie, réactivité). C'est la théorie des orbitales de fragments basée sur l'analyse des interactions entre orbitales. Dans cette théorie, les orbitales de valence d'une molécule sont construites à partir des orbitales de valence des fragments qui la constituent. Appliquée aux métaux de transition, elle a permis de comprendre un grand nombre de résultats expérimentaux sur la base d'analyses et dans un langage accessibles à tous les chimistes. En 1981, Roald Hoffman a été lauréat du prix Nobel de chimie pour ses travaux dans ce domaine conjointement avec Kenichi Fukui, pionnier de la théorie des orbitales frontières [3, 4]. L'explication de cer-

tains résultats expérimentaux comme l'existence de deux électrons célibataires dans la molécule de dioxygène, ne peut provenir que de modèles théoriques plus poussés. En outre, certains concepts utilisés pour la description qualitative de la liaison chimique des éléments des deux premières périodes ne sont pas généralisables aux éléments plus lourds du tableau périodique. Le niveau quantitatif peut être atteint par des méthodes précises semi-empiriques, *ab initio*, DFT. Néanmoins, l'interprétation des résultats donnés par ces calculs nécessite un retour aux notions fondamentales de symétrie, de recouvrement, d'électronégativité. Par exemple, l'analyse qualitative de l'étude des interactions orbitales par le tracé de diagrammes de corrélation entre orbitales de fragment permet d'éclairer les résultats quantitatifs. Les phénomènes complexes qui gouvernent la liaison chimique ont suscité l'élaboration d'analyses rigoureuses de la fonction d'onde électronique. On peut citer les études sur la localisation, la contribution de Bader à la définition d'un atome dans une molécule (AIM) [66], les analyses de populations basées sur les orbitales naturelles (NBO) de Weinhold [65], les méthodes de décomposition de l'énergie de Morokuma [58], Ziegler [59] ou Stevens [60] pour comprendre la nature des interactions intermoléculaires *etc...* Saisir qualitativement et quantitativement la liaison chimique et identifier les informations cruciales forment les bases d'un grand nombre de méthodes visant à la réduction du coût des calculs quantiques. Entre autres, on peut donner l'exemple du *linear-scaling*, des travaux sur les orbitales locales, des pseudopotentiels atomiques, des pseudopotentiels de groupe ou encore des méthodes hybrides.

Pour commencer, une partie théorique rappellera les fondements théoriques de la chimie quantique et donnera une description des principales méthodes et approximations utilisées dans nos travaux.

Dans un deuxième temps, la méthodologie des pseudopotentiels de groupe sera présentée en détails. Elle sera éclairée par l'exemple de l'extraction d'un pseudopotentiel pour le ligand carbonyle. Avant de donner les principaux résultats de l'utilisation du pseudo-carbonyle, une analyse de la signification de l'opérateur pseudopotentiel de groupe sera

donnée.

Une troisième partie sera consacrée à donner les résultats d'une première approche pour intégrer les pseudopotentiels de groupe dans les méthodes hybrides pour traiter les liaisons pendantes à la frontière entre les sous-régions.

La partie suivante introduira les deux dernières. Elles présentera les différentes méthodes de partition de l'énergie d'interaction. La comparaison de l'acidité de Lewis des composés BCl_3 et BF_3 servira d'illustration à l'utilité de disposer de tels outils.

Dans les deux dernières parties, le mode de liaison des éléments du groupe 15 sera étudié au sein de divers complexes de type donneur-accepteur métalliques ou impliquant des éléments du groupe principal (B, Al). Les outils d'analyse seront l'analyse NBO, la méthode de décomposition de l'énergie d'interaction exposée au chapitre 4.

La conclusion exposera les prolongements possibles à ce travail.

Chapitre 1

Théories et modèles de la chimie quantique

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les fondements théoriques des calculs de chimie quantique que nous avons utilisés au cours de notre travail. Une première partie sera consacrée à la méthode Hartree-Fock et aux méthodes capables de traiter la corrélation électronique. Ensuite, nous aborderons une autre famille de calculs quantiques, les méthodes de DFT ¹. Dans une troisième partie, notre tâche sera d'exposer les modes de traitement des effets relativistes dans nos calculs de mécanique quantique. Pour finir ce court exposé théorique, nous parlerons des outils méthodologiques utilisés dans ce travail pour analyser les fonctions d'onde issues de nos calculs.

¹Density Functional Theory

1.2 Equations et principes fondateurs

1.2.1 Equation de Schrödinger

La chimie quantique est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger [5] afin de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'une molécule. L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour une molécule s'écrit

$$\hat{H}_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1)$$

où \mathbf{r} est le vecteur position pour les électrons et \mathbf{R} est le vecteur position pour les noyaux. L'opérateur hamiltonien total de la molécule, \hat{H}_{tot} , s'écrit comme la somme des énergies cinétiques et potentielles des noyaux et des électrons.

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (1.2)$$

soit en unité atomique,

$$\hat{H}_{\text{tot}} = - \sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^M \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.3)$$

avec N , le nombre total d'électrons, i et j , les indexes courants sur les électrons, M le nombre total de noyaux, A et B les indexes courants sur les noyaux. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes (à un électron). Dans tous les autres cas, il faut avoir recours à des approximations.

1.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [6] est utilisée pour simplifier le problème moléculaire en séparant les mouvements électroniques et nucléaires. Cette approxima-

tion est basée sur le fait que les électrons, beaucoup moins lourds que les noyaux, peuvent s'adapter quasi instantanément aux déplacements nucléaires. Ainsi, la distribution électronique au sein d'une molécule dépend surtout de la position des noyaux et non pas de leurs vitesses. C'est pourquoi le terme d'énergie cinétique des noyaux, \hat{T}_N (cf. équation 1.2), est négligé lors de la résolution du problème électronique. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de résoudre les problèmes nucléaires et électroniques de façon indépendante. On écrit la fonction d'onde totale sous la forme du produit d'une fonction d'onde électronique avec une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi_{\text{BO}}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) = \psi_e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \psi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.4)$$

Pour la majorité des systèmes, l'approximation de Born-Oppenheimer introduit seulement une erreur très faible. Une fois placé dans le cadre de cette approximation, le problème est de résoudre d'abord l'équation de Schrödinger électronique 1.7 pour un jeu de coordonnées nucléaires, \mathbf{R} (cf. équation 1.1), devenues des paramètres :

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{H}_e + \hat{V}_{NN} \quad (1.5)$$

$$\hat{H}_e \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.6)$$

$$\hat{H}_e = - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.7)$$

L'opérateur hamiltonien électronique \hat{H}_e s'écrit

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.8)$$

Dans un deuxième temps, on résout l'équation de Schrödinger pour les noyaux. La fonction d'onde électronique dépend paramétriquement de la géométrie nucléaire et est une fonction propre de l'hamiltonien électronique. La somme de la valeur propre associée (l'énergie

électronique) et du potentiel de répulsion coulombienne V_{NN} définit un potentiel effectif qui gouverne les mouvements nucléaires. Ceux-ci varient donc d'un état électronique à un autre. Par conséquent, les noyaux dans l'approximation de Born-Oppenheimer se déplacent sur une surface de potentiel obtenue en résolvant le problème électronique :

$$\left\{ \hat{T}_N + E_e + \hat{V}_{NN} \right\} \psi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}\}) = E_{\text{BO}} \psi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.9)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger nucléaire décrivent la vibration, la rotation et la translation d'une molécule. L'énergie totale dans l'approximation de Born-Oppenheimer E_{BO} , inclut les énergies électronique, vibrationnelle, rotationnelle et de translation.

1.2.3 Approximation monoélectronique

La difficulté dans l'équation 1.7 vient du terme de répulsion biélectronique en $1/r_{ij}$. Cependant, si on considère une collection de N électrons dont les mouvements sont indépendants les uns des autres. La fonction d'onde ψ_e s'écrit comme le produit de fonctions propres ϕ_i des opérateurs $\hat{h}(i)$. Par conséquent, l'hamiltonien du système s'écrit comme la somme de N hamiltoniens monoélectroniques

$$\hat{H}_e(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) \quad (1.10)$$

Les hamiltoniens monoélectroniques $\hat{h}(i)$ sont des opérateurs décrivant les énergies cinétique et potentielle de l'électron i . Mais $\hat{h}(i)$ peut contenir un terme pour rendre compte de la répulsion biélectronique de façon moyenne. Les fonctions d'onde monoélectroniques ϕ_i sont le produit d'une orbitale spatiale, φ_i , avec une fonction de spin (α ou β), ce sont les spin-orbitales moléculaires (ou atomiques) et sont en général délocalisées sur

toute la molécule :

$$\phi_i = \left\{ \begin{array}{l} \varphi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \varphi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{array} \right\} \quad (1.11)$$

Le principe de Pauli, qui découle de l'indiscernabilité des électrons, énonce que la fonction d'onde d'un système d'électrons (fermions, leur spin est 1/2) doit être antisymétrique respectivement à l'échange de deux électrons quelconques du système.

Dans le cadre de la théorie Hartree-Fock, la fonction d'onde électronique est écrite sous la forme d'une fonction d'onde monodéterminantale, ce qui lui garantit d'être antisymétrique mais aussi que les électrons soient indistincts. La fonction d'onde déterminantale s'écrit

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) & \cdots & \bar{\phi}_{\frac{n}{2}}(1) \\ \phi_1(2) & \bar{\phi}_1(2) & & \bar{\phi}_{\frac{n}{2}}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \bar{\phi}_1(n) & \cdots & \bar{\phi}_{\frac{n}{2}}(n) \end{vmatrix} \quad (1.12)$$

avec $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$.

$\bar{\phi}_i(i)$ (respectivement $\phi_i(i)$) désigne une orbitale moléculaire avec une fonction de spin β (respectivement α).

1.2.4 Fonctions de base

On considère ici des calculs en couche fermée, i.e., nos états moléculaires ont des nombres d'électrons pairs et tous nos électrons sont appariés de sorte que les orbitales spatiales soient doublement occupées. On peut alors montrer que l'on peut éliminer le spin. Une base dans un espace vectoriel est un jeu de vecteurs (les fonctions de bases) linéairement indépendants permettant d'engendrer tous les vecteurs de l'espace vectoriel considéré. Les fonctions d'onde qui décrivent les molécules sont des vecteurs d'un espace vectoriel infini et complexe. Une base adaptée à cet espace vectoriel devrait contenir une

infinité de fonctions de base, cependant cela est impossible à réaliser du point de vue numérique.

Les orbitales moléculaires φ_i sont en fait exprimées comme des combinaisons linéaires d'un nombre fini (Q) de fonctions monoélectroniques (χ_r) appelées fonctions de base :

$$\varphi_i = \sum_{r=1}^Q C_{ir} \chi_r \quad (1.13)$$

Lorsque les fonctions de base sont des orbitales atomiques des atomes constituant la molécule, l'équation 1.13 est appelée une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [7, 8]. On suppose que les atomes gardent en partie leur identité au sein d'une molécule. Au sens strictement mathématique, de nombreux types de fonctions mathématiques peuvent être choisis pour χ_r . En pratique, deux types de fonctions sont communément employés. Les fonctions de type Slater sont caractérisées par une discontinuité à l'origine qui donnent une densité électronique correcte :

$$s(\zeta, \mathbf{r}) = N \mathbf{r}^{n-1} \exp(-\zeta \mathbf{r}) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (1.14)$$

Les $Y_{\ell m}$ sont les harmoniques sphériques, N est une constante de normalisation, ζ l'exposant de l'orbitale, n et ℓ et m les nombres quantiques principal, orbital et magnétique, et \mathbf{r} le vecteur position de l'électron en prenant comme origine la position du noyau.

Les fonctions gaussiennes sont utiles pour la simplification du calcul des intégrales biélectroniques. La forme générale d'une gaussienne est

$$g(\alpha, \mathbf{r}) = N x^n y^m z^\ell \exp(-\alpha \mathbf{r}^2) \quad (1.15)$$

où α est une constante qui spécifie la taille ou extension spatiale de la fonction et N est une constante de normalisation. Des combinaisons linéaires de primitives gaussiennes sont utilisées pour former les fonctions de base χ_r et sont appelées gaussiennes contractées.

Les fonctions de Slater décrivent de manière plus correcte le comportement des orbitales moléculaires ϕ_i que les fonctions gaussiennes. Ainsi, moins de fonctions de Slater sont nécessaires dans le développement ϕ_i (cf. équation 1.13) pour des résultats comparables. Cependant, la meilleure efficacité numérique est obtenue lorsque les fonctions monoélectroniques sont des fonctions gaussiennes. En effet, l'évaluation des intégrales biélectroniques à quatre centres est très difficile et longue si on utilise des fonctions de Slater. Au contraire, ces intégrales deviennent relativement faciles à calculer en base gaussienne car le produit de deux fonctions gaussiennes centrées en deux points différents est une nouvelle fonction gaussienne centrée en un nouveau point.

En pratique, plus la base est grande et complète, plus flexible est la description des orbitales. En effet, moins de restrictions sont imposées aux positions des électrons dans l'espace. Lorsqu'une seule fonction de base est utilisée par orbitale atomique, la base est dite minimale. Si deux fonctions de base sont utilisées, la base est dite double- ζ (DZ). On peut aussi ajouter des fonctions de polarisation, c-à-d, des fonctions de base de nombre quantique de moment angulaire supérieur. De telles fonctions accroissent la flexibilité de la base en autorisant les charges électroniques à se délocaliser. De plus, on utilise des orbitales d'exposants petits qui diminuent progressivement lorsque le rayon augmente afin de décrire les régions de l'espace éloignées du noyau. Ces orbitales sont dites diffuses ; elles sont importantes pour l'étude d'anions et d'états excités comme des états de Rydberg.

Pour avoir des fonctions χ_r alliant les avantages des deux types de fonctions Slater et gaussiennes, il est possible d'utiliser des combinaisons linéaires de gaussiennes pour les χ_r . La contraction judicieuse des bases peut réduire les temps de calcul avec une faible perte de précision. Contracter une base réduit le nombre de coefficients, C_{ir} (cf. équation 1.13). Les bases non contractées donnent toujours une énergie plus basse car elles contiennent plus de paramètres variationnels.

Inventaire des bases utilisées dans ce travail de thèse Les calculs de ce travail ont été menés avec des bases de gaussiennes et des bases de Slater. Le tableau 1.1 répertorie l'ensemble des bases utilisées et quelques unes de leurs caractéristiques.

Nom	Définition	Type de fonction
6-31G* [9]	double- ζ plus une fonction de polarisation sur les atomes lourds	GTO
6-311G(2d) [9]	triple- ζ plus 2 fonctions d de polarisation sur les atomes lourds	GTO
cc-pVTZ [10]	triple- ζ adaptée à la corrélation	GTO
Aug-cc-pVTZ [10]	triple- ζ adaptée à la corrélation plus une fonction diffuse correspondant à chaque type de fonction utilisée	GTO
SDD [11]	base et potentiel associé	GTO
Seijo [12]	base et potentiel AIMP associé	GTO
II [13, 53]	6-31G* pour les atomes des 3 premières périodes pour le reste base double- ζ de Hay et Wadt et pseudopotentiel petit cœur associé	GTO
TZ2P [138]	triple- ζ plus 2 fonctions de polarisation	STO
QZ4P [138]	quadruple- ζ plus 1 fonction de polarisation	STO

TAB. 1.1 – Bases utilisées dans ce travail. STO : fonctions de Salter ; GTO : fonctions gaussiennes.

1.2.5 Equations de Roothaan

L'énergie E d'une fonction d'onde quelconque peut-être calculée comme la valeur moyenne de l'hamiltonien \hat{H} sur cette fonction d'onde, divisée par la norme de la fonction d'onde,

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.16)$$

La méthode variationnelle est une approche importante pour trouver des solutions approchées à des équations aux valeurs propres. Le principe variationnel s'énonce comme suit

soit une fonction d'onde normalisée Ψ qui satisfasse les conditions aux limites adéquates (la fonction doit tendre vers zéro à l'infini, et son carré doit être intégrable). Alors la valeur moyenne attendue de l'hamiltonien \hat{H} majore l'énergie exacte de l'état fondamental du système ε_0 .

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq \varepsilon_0 \quad (1.17)$$

Plus la fonction d'onde est proche de la véritable fonction d'onde du système, plus l'énergie obtenue est basse. La méthode variationnelle utilise une fonction d'essai normalisée Ψ qui peut être écrite comme une fonction d'un jeu de paramètres et des coordonnées du système. On fait varier les paramètres pour minimiser l'énergie.

Si le principe variationnel est maintenant appliqué à la solution de l'équation 1.6 avec une fonction d'essai ψ_e de la forme de celle de l'équation 1.12, où chaque orbitale moléculaire est développée comme dans l'équation 1.13, alors les équations suivantes dérivées par Roothaan et Hall [14, 15] sont obtenues

$$\sum_{r=1}^Q (F_{sr} - \varepsilon_i S_{sr}) c_{ri} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, Q \quad (1.18)$$

Q étant le nombre de fonctions de base (cf. équation 1.13).

Le système d'équations 1.18 s'écrit sous forme matricielle :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (1.19)$$

où ε est une matrice diagonale d'énergies orbitales, ε_i est l'énergie de la $i^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire ϕ_i , \mathbf{C} est la matrice des coefficients des fonctions de base, \mathbf{S} est la matrice de recouvrement et \mathbf{F} est la matrice de Fock. Les éléments de ces matrices s'écrivent

$$S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle \quad (1.20)$$

$$F_{rs} = H_{rs}^{\text{cœur}} + \sum_{\lambda=1}^Q \sum_{\sigma=1}^Q P_{\lambda\sigma} \left[(rs | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (r\lambda | s\sigma) \right] \quad (1.21)$$

$H^{\text{cœur}}$ est une matrice représentant l'énergie d'un seul électron dans le champ des noyaux et des autres électrons et \mathbf{P} est la matrice densité :

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ}} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (1.22)$$

$(ij | kl)$ étant une intégrale de répulsion biélectronique.

Pour résoudre les équations de Roothaan-Hall, la matrice de Fock doit être initialisée. Cette matrice nécessite la matrice densité, qui dépend des coefficients du développement des orbitales moléculaires. Ces coefficients sont initialement inconnus. Par conséquent, on utilise une méthode itérative pour résoudre ces équations. D'abord, on choisit un jeu de coefficients de départ. Dans la pratique, ce jeu est obtenu en utilisant un niveau de calcul plus bas, tel que Hückel étendu, ou bien une méthode semi-empirique. Ces coefficients sont alors utilisés pour construire la matrice de Fock. Les équations de Roothaan-Hall sont résolues en ε et un nouveau jeu de coefficients est obtenu. La méthode est répétée jusqu'à ce que les énergies et les coefficients aient convergé. Cette procédure est la méthode

du champ auto-cohérent SCF ². A la convergence, on obtient l'énergie minimale et les orbitales associées. Dans un traitement Hartree-Fock, chaque électron voit tous les autres électrons dans un champ moyen. Il n'y a pas d'interaction instantanée électron-électron, on ignore donc la corrélation électronique. Les méthodes de plus haut niveau traitent la corrélation électronique.

Dans la théorie Hartree-Fock décrite ci-dessus, connue comme la théorie *restricted Hartree-Fock* (RHF), les électrons sont placés dans les orbitales par paire. Une telle procédure est adaptée aux systèmes dans lesquels les électrons sont tous appariés, i.e., les systèmes à couche fermée. Pour les systèmes contenant un ou plusieurs électrons célibataires tels que les systèmes à couche ouverte, les équations de Roothaan-Hall doivent être modifiées. La théorie dite *spin-unrestricted Hartree-Fock* (UHF) est une approche possible pour traiter ce problème. Celle-ci place les électrons de spin α et β dans des jeux différents d'orbitales spatiales. Ceci implique deux jeux d'orbitales moléculaires, $i = 1, 2, \dots, N$, définis par deux jeux de coefficients. La théorie UHF conduit à la résolution de deux systèmes d'équations de Fock couplés.

1.3 Corrélation électronique

La fonction d'onde Hartree-Fock ne considère pas les interactions instantanées entre électrons. Mais les électrons se repoussent les uns les autres. Ainsi, si un électron occupe une certaine région de l'espace, il est plus favorable pour un autre électron d'en être éloigné. On parle de trou de Coulomb autour des électrons. Les mouvements des électrons sont corrélés, on parle de corrélation électronique.

L'énergie de corrélation E_{corr} est définie comme la différence entre l'énergie exacte, E_{exacte} , et l'énergie Hartree-Fock, E_{HF} .

²Self Consistent Field

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad (1.23)$$

Une fonction d'onde Hartree-Fock contient de la corrélation électronique instantanée. En effet, elle satisfait au principe de Pauli en étant une fonction antisymétrique. Par conséquent, la probabilité de trouver deux électrons de même spin dans la même région de l'espace est très faible. On parle de trou de Fermi autour de chaque électron.

1.3.1 Méthodes variationnelles

Interactions de configurations (IC)

Toute fonction exacte représentant l'état fondamental d'un système à N électrons peut être écrite comme la combinaison linéaire de tous les déterminants à N électrons que l'on peut construire à partir du jeu d'orbitales moléculaires $\{\phi_i\}$ (cf. équation 1.12) [16]. On choisit d'écrire les déterminants d'IC en référence au déterminant Hartree-Fock, ainsi, le développement de la fonction d'onde d'IC s'écrit

$$\Psi_{\text{IC}} = a_0 \Psi_{\text{SCF}} + \sum_S a_S \Psi_S + \sum_D a_D \Psi_D + \sum_T a_T \Psi_T \dots \quad (1.24)$$

soit

$$\Psi_{\text{IC}} = \sum_{i=0}^N a_i \Psi_i = \left(\sum_{i=0}^N \mathbf{D}_i \right) \Psi_{\text{SCF}}$$

\mathbf{D}_i sont les opérateurs d'excitation. Les définir nous sera utile pour discuter des méthodes *Coupled-Cluster*. Les coefficients du développement a_i de la combinaison linéaire sont déterminés grâce au principe variationnel de façon à minimiser l'énergie. Le développement de l'équation 1.24 constitue la fonction d'interaction totale, elle définit la fonction d'onde exacte du système. Les indices S, D, T . indiquent des déterminants mono-, di- et tri-excités par rapport à la configuration Hartree-Fock.

Le nombre de déterminants possibles augmente très rapidement, de façon factorielle,

avec le nombre d'électrons et le nombre de fonctions de base du système. Par conséquent, les calculs d'interaction de configurations totale ne sont possibles que pour les plus petits systèmes (nombre d'électrons très faible) décrits dans des bases de taille très modeste.

Le nombre de déterminants excités de l'expansion d'IC doit être réduit si l'on veut augmenter la taille des systèmes étudiés. Tronquer l'expansion au niveau des mono-excitations n'apporte aucun bénéfice par rapport à la fonction d'onde Hartree-Fock. En effet, le théorème de Brillouin démontre que les éléments matriciels entre la fonction d'onde Hartree-Fock et les déterminants mono-excités sont égaux à zéro. La troncature la plus usitée est celle ne gardant que les simples et doubles excitations (méthode appelée SDCI). Lorsque la méthode SDCI est accessible, elle permet de récupérer 80 à 90% de l'énergie de corrélation du système.

Cependant, les calculs d'IC tronquée, contrairement à une IC totale, ne sont plus *size-consistent*. En effet, traitons deux systèmes simultanément mais séparés, par exemple, par 100 Å, de façon à ce qu'ils ne soient pas en interaction. Dans un calcul SDCI, on prend en considération toutes les simples et doubles excitations possibles. Maintenant, considérons ces deux systèmes séparément en SDCI. On envisage pour chacun d'eux toutes les simples et doubles excitations possibles. Si l'on réalise sur chaque système une double excitation pour la réunion des deux systèmes, cela correspond à une quadruple excitation qui ne fait pas partie du calcul SDCI pour le système total. Une IC tronquée n'a pas la propriété de cohérence de taille ou *size-consistency*, très importante notamment pour des calculs d'énergie de dissociation.

Méthodes multiconfigurationnelles (MCSCF)

Dans la théorie MCSCF ³ [17], la fonction d'onde s'écrit comme une combinaison linéaire de déterminants. On obtient grâce au principe variationnel les coefficients du développement a_i (cf. équation 1.24) ainsi que la forme des orbitales moléculaires des

³Multiconfiguration Self-Consistent Field

différentes configurations en variant les coefficients C_{ir} (cf. équation 1.13) des orbitales moléculaires dans la base $\{\chi_r\}$.

Le problème majeur des méthodes MCSCF est de sélectionner les configurations nécessaires à une bonne description du système, c-à-d choisir l'espace des références. Une des approches les plus populaires est celle du CASSCF ⁴ [18]. On sélectionne les déterminants ou configurations les plus importants de la fonction d'onde. Un espace actif complet est construit en se basant sur la partition des orbitales moléculaires en plusieurs groupes :

- les orbitales inactives sont les orbitales doublement occupées dans la fonction d'onde ;
- les orbitales actives sont les orbitales dont l'occupation varie d'une configuration à l'autre (0, 1 et 2 électrons actifs par orbitale) ;
- les orbitales virtuelles sont les orbitales vides restantes.

Dans cet espace, on réalise une interaction de configuration totale (cf. Fig. 1.1). Comme pour tout calcul d'IC totale, un calcul CASSCF devient rapidement très lourd même pour des espaces actifs de taille modeste.

Notons que le formalisme MRCI est similaire à celui d'un calcul d'IC. Mais la fonction d'onde Hartree-Fock de référence de l'IC est remplacée dans un calcul MRCI par une fonction de type MCSCF le plus souvent, on choisit une fonction de type CASSCF.

1.3.2 Méthodes perturbatives (MBPT)

En mécanique quantique, les méthodes perturbatives sont utilisées pour inclure des corrections à des solutions déjà connues pour le système. Ces méthodes sont sous-tendues par la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger, ou *Many-body Perturbation Theory* (MBPT). Dans ce cadre, on peut définir un opérateur hamiltonien constitué de deux parties : un hamiltonien de référence ou d'ordre 0, \hat{H}_0 , et une perturbation \hat{V} plus faible que \hat{H}_0

⁴Complete Active Space Self-Consistent Field

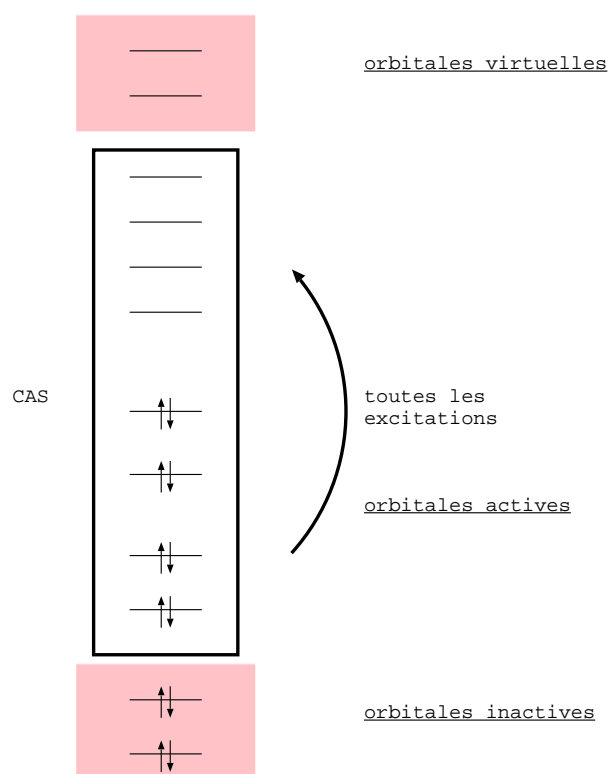


FIG. 1.1 – Représentation schématique d'un espace CASSCF.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (1.25)$$

Dans les méthodes dites Møller-Plesset (MP) [20], l'hamiltonien de référence \hat{H}_0 est une somme d'opérateurs de Fock monoélectroniques et la corrélation électronique est introduite par perturbation. La fonction d'onde à l'ordre 0 est le déterminant Hartree-Fock et l'énergie d'ordre 0 est la somme des énergies des orbitales moléculaires (cf. équation 1.26). La correction sur l'énergie au premier ordre est la moyenne de l'opérateur de perturbation dans la fonction d'onde d'ordre 0, et l'énergie totale au premier ordre est exactement l'énergie Hartree-Fock (cf. équation 1.27) :

$$E_{\text{MP0}} = E_0^{(0)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (1.26)$$

$$E_{\text{MP1}} = E_{\text{MP0}} + E_0^{(1)} = E_{\text{HF}} \quad (1.27)$$

La prise en compte de l'énergie de corrélation commence donc au deuxième ordre de perturbation. Dans l'équation 1.28, la correction à l'énergie d'ordre i est notée $E_0^{(i)}$ et l'énergie totale de l'ordre n , E_{MPn} ,

$$E_{\text{MPn}} = E_{\text{HF}} + \sum_{i=2}^n E_0^{(i)} \quad (1.28)$$

En pratique, seuls les ordres de perturbation les plus bas sont accessibles. Il est souvent observé que les résultats Hartree-Fock et MP2 sont très différents, les résultats MP3 se rapprochent des résultats HF alors que les résultats MP4 s'en éloignent à nouveau [21]. Un calcul MP4 commence à être très lourd.

Le choix d'une fonction d'onde multiréférentielle au lieu de la fonction d'onde Hartree-Fock amène à la généralisation de la théorie de Møller-Plesset au cas multiréférentiel. Cependant, le choix de l'opérateur d'ordre 0, \hat{H}_0 , est plus ardu. Une des méthodes les

plus connues de ce type est la méthode CASPT2 de Roos *et al.* [22] qui implique une fonction d'onde de référence de type CASSCF.

Les principales limitations pour les méthodes perturbatives sont que la convergence du développement perturbatif ne soit pas démontrée, que ces méthodes ne soient pas variationnelles. De plus, leur niveau d'exactitude est tributaire de la fonction d'onde d'ordre 0. Celle-ci doit être une approximation raisonnable de la fonction d'onde réelle pour garantir à l'opérateur de perturbation d'être suffisamment *petit* devant l'opérateur d'ordre 0. Cependant à tout ordre de perturbation les méthodes MP n satisfont à la propriété de cohérence de taille, ce qui explique en partie leur popularité.

1.3.3 Méthodes *Coupled-Cluster* (CC)

La méthode *Coupled-Cluster* vient de la physique nucléaire [23, 24, 25]. La particularité de ce formalisme tient à la forme exponentielle choisie pour la fonction d'onde :

$$\Psi_{\text{exacte}} = e^{\mathbf{T}}\Psi_0 \quad (1.29)$$

Si tous les opérateurs d'excitation \mathbf{T}_i jusqu'à \mathbf{T}_n sont inclus dans \mathbf{T} , alors tous les déterminants excités possibles sont pris en compte et la fonction d'onde en CC est équivalente à celle de l'IC totale. La fonction d'onde d'ordre 0, Ψ_0 , n'est pas nécessairement la fonction Hartree-Fock. L'opérateur \mathbf{T} d'excitation par rapport à la fonction d'onde d'ordre 0 est défini par

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \dots + \mathbf{T}_n \quad (1.30)$$

où n est le nombre total d'électrons et l'opérateur \mathbf{T}_i engendre tous les déterminants possibles ayant i excitations par rapport au déterminant Hartree-Fock de référence. Par exemple,

$$\mathbf{T}_2 = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{virt}} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (1.31)$$

où les amplitudes t sont les analogues aux coefficients a_i du développement d'IC totale (cf. équation 1.24).

Le développement en série l'exponentielle de l'équation 1.29 est

$$e^{\mathbf{T}} = \mathbf{1} + \mathbf{T} + \frac{1}{2}\mathbf{T}^2 + \frac{1}{6}\mathbf{T}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \mathbf{T}^k \quad (1.32)$$

ou encore

$$e^{\mathbf{T}} = \mathbf{1} + \mathbf{T}_1 + \left(\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2!} \mathbf{T}_1^2 \right) + \left(\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 + \frac{1}{3!} \mathbf{T}_1^3 \right) + \dots \quad (1.33)$$

En procédant par identification entre l'équation 1.33 ci-dessus et le développement de la fonction d'onde d'IC totale (cf. équation 1.24), on peut en déduire

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_1 &= \mathbf{T}_1 \\ \mathbf{D}_2 &= \mathbf{T}_2 + \frac{1}{2!} \mathbf{T}_1^2 \\ \mathbf{D}_3 &= \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 + \frac{1}{3!} \mathbf{T}_1^3 \\ &\dots \end{aligned}$$

Le coût de calcul, même pour de petites molécules, en *Coupled-Cluster* est énorme. Ainsi, l'opérateur \mathbf{T} est tronqué à un certain niveau d'excitation. Il est important de noter que contrairement aux cas d'IC tronquées, la troncature se fait au niveau des opérateurs d'excitation et non sur le degré d'excitation. Il en découle que tout modèle issu de la troncature de l'opérateur de *Coupled-Cluster* total conserve la propriété de cohérence de taille. En pratique, la troncature la plus employée est celle où $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$, on est dans un modèle de *Coupled-Cluster* simples et doubles (CCSD).

La méthode dite CCSD(T) dans laquelle on réalise un calcul CCSD puis on évalue la contribution des triples excitations grâce à une approche perturbative, donne des résultats à une précision de l'ordre de 1 kcal/mol pour la plupart des systèmes qui peuvent être décrits par une fonction d'onde monoréférentielle. Avec les méthodes de *Coupled-Cluster*, pour le même coût qu'un calcul d'IC, on recupère la cohérence de taille.

1.3.4 Conclusion

L'utilisation des méthodes d'interaction de configuration est délaissée au profit des méthodes perturbatives de Møller-Plesset et plus particulièrement au profit des méthodes de *Coupled-Cluster*. La propriété de cohérence de taille est importante pour obtenir des résultats précis. Cependant, les états excités sont difficiles à traiter par des méthodes perturbatives ou CC, et les méthodes d'IC ou MCSCF sont alors préférées.

1.4 Méthodes de la fonctionnelle de la densité

La fonction d'onde d'une molécule à N électrons dépend de $3N$ coordonnées d'espace et de N coordonnées de spin. La densité électronique d'une molécule dépend simplement de trois coordonnées $\mathbf{r}=(x,y,z)$, vecteur position d'un point donné de l'espace. Autrement dit, il y a une correspondance entre la densité électronique d'un système et l'énergie. Il existe un principe variationnel pour la densité comme nous allons le voir. C'est en 1964 que Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont prouvé que les propriétés de l'état fondamental sont définies de façon univoque par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ [26]. $\rho(\mathbf{r})$ est la densité de probabilité électronique totale, i.e., le nombre d'électron par unité de volume à un point donné de l'espace repéré par le vecteur position \mathbf{r} . Cette démonstration marque le début du développement des méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité ⁵. Le but de ces méthodes est de produire des fonctionnelles mettant en relation la densité

⁵Density Functional Theory (DFT)

avec l'énergie du fondamental.

1.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ont prouvé que :

- chaque observable d'un système en mécanique quantique peut être calculée, en principe de façon exacte, à partir de la densité électronique de l'état fondamental du système. Chaque observable peut être écrite comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental ;
- la densité électronique de l'état fondamental peut être exactement calculée grâce à un principe variationnel sur la densité.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie E_0 de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité, $E_0 = E_0[\rho]$. On peut l'écrire

$$E_0[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (1.34)$$

où T_e est l'énergie cinétique des électrons, V_{ee} est l'énergie de répulsion entre électrons. V_{ext} est le potentiel extérieur dû aux noyaux. Connaître le potentiel extérieur détermine le système. Mais Hohenberg et Kohn posent la question inverse : V_{ext} est-il déterminé de façon univoque par la connaissance de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$? Ils montrent alors qu'il y a une équivalence entre connaître la densité électronique et connaître le potentiel extérieur. Pour faire de la relation formelle de l'équation 1.34 un outil pratique, on a besoin du second théorème de Hohenberg et Kohn et d'une approche développée par Kohn et Sham en 1965 [27]. D'abord, le principe variationnel sur la densité électronique de Hohenberg et Kohn nous permet de prouver que, pour une densité d'essai $\rho_{\text{essai}}(\mathbf{r})$ telle que $\int \rho_{\text{essai}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ et $\rho_{\text{essai}}(\mathbf{r}) \geq 0$ pour tout \mathbf{r} , l'inégalité suivante est vérifiée :

$$E_0 \leq E[\rho_{\text{essai}}]$$

où $E[\rho_{\text{essai}}]$ est la fonctionnelle de l'énergie. En d'autres termes, si la densité représente le nombre correct d'électrons N , l'énergie totale calculée à partir de cette densité ne peut pas être plus basse que l'énergie exacte de l'état fondamental. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn ne nous renseignent pas comment calculer l'énergie E_0 à partir de ρ . C'est pourquoi Kohn et Sham ont présenté en 1965 une méthode pratique pour trouver ρ et déterminer ensuite E_0 . Ils répartissent la fonctionnelle de l'énergie totale en divers termes :

$$E_0[\rho] = T_s[\rho] + \int [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{coul}}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (1.35)$$

où :

- T_s est l'énergie cinétique du système d'électrons ayant la même densité électronique dans l'état fondamental que le système réel mais au sein duquel il n'y a pas d'interactions électron-électron ;
- V_{coul} est le terme usuel d'interaction de Coulomb entre les électrons :

$$V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.36)$$

- V_{ext} est le terme dû au potentiel extérieur venant des noyaux :

$$V_{\text{ext}} = - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \quad (1.37)$$

- la fonctionnelle E_{xc} est appelé fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation. Elle est définie par l'équation 1.35. E_{xc} inclut les contributions énergétiques non prises en compte dans les autres termes : l'échange électronique, la corrélation électronique, une partie de l'énergie cinétique, des corrections du potentiel classique de Coulomb.

1.4.2 Equations de Kohn et Sham

Des approximations de plus en plus fines de la fonctionnelle d'échange-corrélation continuent d'être publiées. Si on considère qu'on a une approximation raisonnable de cette fonctionnelle, on peut envisager de dériver les équations de Kohn-Sham suivantes

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (1.38)$$

où V_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation défini comme une dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation, E_{xc} :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

L'équation aux valeurs propres 1.38 est très similaire à l'équation aux valeurs propres de la méthode Hartree-Fock (cf. équation 1.18). Cependant, l'opérateur de Fock est un opérateur non-local, c'est-à-dire qui diffère pour chaque électron, alors que l'opérateur de Kohn-Sham dépend seulement de \mathbf{r} . Il est le même pour tous les électrons. On résout le système d'équations de Kohn-Sham à l'aide de la procédure itérative du champ auto-cohérent ou SCF. Les orbitales issues de cette résolution permettent de calculer la densité totale :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2$$

Il est à noter que les orbitales $\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ ne sont pas de réelles orbitales. Aux orbitales Kohn-Sham et leurs énergies associées ne correspondent pas de système physique réel. De plus, la fonction d'onde totale Kohn-Sham est une fonction mono-déterminantale et ne peut pas permettre une bonne représentation des situations où plus d'un déterminant est nécessaire pour décrire le système (par exemple, les cas où les molécules se dissocient en atomes). Cependant, elles sont toujours très proches des orbitales Hartree-Fock et elles

sont utilisées souvent au même titre. Il nous reste alors à approximer de façon raisonnable la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$.

1.4.3 Différents types de fonctionnelles

Approximation de la densité locale

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 :

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (1.39)$$

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 $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ et $\rho_\beta(\mathbf{r})$ remplacent la densité totale $\rho(\mathbf{r})$. 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 pour donner des longueurs de liaison trop courtes, pour surestimer les énergies de liaison et pour 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.

Approximation du gradient généralisé

Les approximations LDA et LSDA sont appropriées pour des systèmes dont la densité varie lentement en fonction du vecteur position. Un moyen d'améliorer la fonctionnelle de corrélation est de la rendre dépendante à la fois de la densité locale ρ et des variations locales de cette densité, c'est-à-dire du gradient de la densité (cf. équation 1.40).

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) V_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (1.40)$$

La plupart des fonctionnelles corrigées de gradient est construite comme l'addition d'une correction à une fonctionnelle LDA. La plus populaire des fonctionnelles d'échange a été développée par Becke en 1988 [29]. Usuellement abrégée "B", elle contient un paramètre empirique ajusté sur les énergies d'échange connues des six atomes de gaz rares. Les corrections à l'énergie de corrélation les plus usitées sont P86 de Perdew (1986) [30], PW91 de Perdew et Wang (1991) [31] ou LYP de Lee, Yang et Parr (1988) [32]. Les fonctionnelles de types GGA ont prouvé leur efficacité pour les calculs moléculaires de structures par rapport à LDA. Cependant des problèmes persistent sur des données énergétiques très utiles en chimie quantique, telles que les énergies d'atomisation, les énergies de liaison, les hauteurs de barrière des états de transition.

Fonctionnelles hybrides

A grande distance, les fonctionnelles de type LDA et GGA décroissent de façon exponentielle au lieu d'être en $-1/r$. Ce mauvais comportement est corrigé pour les fonctionnelles hybrides. Cette approche permet de mieux rendre compte de l'énergie d'échange. En effet, on calcule ici un terme d'échange exact comparable à l'échange Hartree-Fock mais calculé à partir des orbitales Kohn-Sham. Les fonctionnelles hybrides contiennent un terme d'échange LDA et le terme d'échange exact. Les plus utilisées sont celles dites B3 [33] pour leurs trois paramètres a, b, c ajustés sur des énergies d'atomisation que contient leur forme générale

$$E_{xc} = aE_x^{\text{HF}} + (1 - a) E_x^{\text{LSDA}} + bE_x^{\text{GGA}} + cE_c^{\text{LSDA}} + cE_c^{\text{GGA}} \quad (1.41)$$

Prenons comme exemple la fonctionnelle B3LYP : ses performances sont bonnes, ce qui fait d'elle une des plus populaires. Le bon comportement de la fonctionnelle B3LYP est

attribué aux compensation d'erreurs entre les composantes HF et BLYP de la fonctionnelle [35]. Le modèle B3LYP est défini par

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = 0.2E_x^{\text{HF}} + 0.8E_x^{\text{LSDA}} + 0.72E_x^{\text{B}} + 0.19E_c^{\text{VWN}} + 0.81E_c^{\text{LYP}} \quad (1.42)$$

1.4.4 Performances de la DFT

Dans un article sur les performances de la DFT relativiste à quatre composantes, Fossgaard *et al.* ont fait une étude comparative des performances de quatre fonctionnelles en DFT [34]. Ces quatre fonctionnelles sont la fonctionnelle LDA : SVWN5, les fonctionnelles de types GGA : PW86 et BLYP, et la fonctionnelle hybride : B3LYP. Les quatorze molécules du test sont les diatomiques suivantes : HX, X₂, XY avec X,Y= F, Cl, Br et I.

Leur résultats le plus notable est les bons résultats de la fonctionnelle SVWN5 en ce qui concerne la détermination des longueurs de liaison, des fréquences harmoniques, de l'anharmonicité et des moments dipolaires. Les erreurs relatives faites sur ces propriétés par la fonctionnelle SVWN5 sont respectivement 0.46%, 0.39%, -16.3% et -0.74%. Les valeurs correspondantes pour la fonctionnelle B3LYP sont 1.27%, -2.10%, -20.4% et 4.71%. Les deux fonctionnelles de type GGA donnent des résultats bien moins convaincants en particulier, elles surestiment les longueurs de liaison et sous-estiment les fréquences harmoniques. De plus, ils ont montré que les méthodes de DFT sont moins sensibles à la qualité de la base utilisée que les méthodes *ab initio* comme MP2 et CCSD(T) mais leurs performances sont moindres. Cependant, pour avoir des résultats de bonne qualité en DFT, ils recommandent d'utiliser des bases triple- ζ . Notons que plusieurs revues font un état des lieux exhaustif sur le sujet des performances de la DFT [36].

1.4.5 Etats excités – théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)

Calculer des données sur les états électroniques excités des molécules est important si on veut comprendre ce qui se passe au niveau microscopique en spectroscopie et en photochimie. La prédiction ou l'interprétation du spectre de nombreuses molécules, en particulier les molécules de tailles moyennes ou grandes, est une tâche ardue pour les méthodes de calcul théorique. La théorie de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn-Sham a montré son efficacité pour atteindre un grand nombre de propriétés de l'état fondamental avec une précision qui peut rivaliser avec des méthodes *ab initio* corrélées beaucoup plus coûteuses. Par ailleurs, Gunnarsson et Lundqvist [37] ont prouvé que l'existence du théorème de Hohenberg-Kohn pouvait être étendue aux états non-dégénérés les plus bas en énergie de chaque représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule. Pour atteindre tous les états excités, la possibilité d'étendre les succès de la DFT au traitement des excitations moléculaires est à présent très prometteuse. La TDDFT [41, 38, 39] est une généralisation du formalisme de la fonctionnelle de la densité. Cette généralisation offre une voie rigoureuse pour le calcul de spectres d'excitation électronique.

Excitations verticales [40]

Jusqu'ici la tâche principale des calculs de TDDFT a été de déterminer et d'interpréter des spectres électroniques d'absorption. Dans ce cadre, la plupart des calculs de validation de la méthode donne pour les fonctionnelles de type LDA et GGA des erreurs de l'ordre de 0.4 eV. Les fonctionnelles hybrides peuvent être encore plus précises mais la plage d'erreur est moins stable. En comparaison, pour environ le même coût de calcul, la méthode CIS⁶ engendre des erreurs de l'ordre de 1 à 2 eV. Les forces d'oscillateur sont le plus souvent de qualité médiocre mais la forme globale des spectres calculés est en général correcte.

⁶Configuration Interaction Singles

Imprécisions sur les états fondamentaux [41]

En TDDFT, les énergies des orbitales sont très sensibles aux détails de la surface de potentiel. Ainsi le mauvais comportement des fonctionnelles LDA et GGA aux grandes distances peut poser des problèmes. Ces problèmes ne sont pas très importants si l'on traite les excitations de basses énergies des électrons de valence mais les énergies des états diffus de la partie basse du spectre sont souvent sous estimées. Pour les mêmes raisons, les énergies d'excitations sur les états Rydberg sont très mal reproduites.

Problèmes pour les états à transfert de charge

Les énergies des excitations à transfert de charge sont trop basses en énergie d'au moins 1 eV. Dans des composés à longue chaîne comme les polyènes et d'autres polymères conjugués, les erreurs sur les excitations à transfert de charge augmentent avec la taille de la chaîne. Des travaux sont en cours pour corriger ce comportement [42].

1.5 Traitement des effets relativistes

Les effets relativistes doivent être considérés pour expliquer l'éclat et la couleur de l'or par exemple. Les énergies d'excitation et d'ionisation des métaux de transition de la quatrième période sont modifiées de quelques dixièmes d'eV par les effets dus à la relativité pris en compte dans les calculs moléculaires. Ainsi, en ce qui concerne les propriétés géométriques et énergétiques, les effets de la relativité sont de moindre importance pour les atomes des trois premières périodes du tableau périodique. Mais ces effets croissent avec le numéro atomique et concernent surtout les électrons de cœur. Entre autres, on observe comme modifications que les orbitales de types s et p se contractent et sont stabilisées alors que les orbitales de types d et f se dilatent et sont déstabilisées à cause de l'effet d'écrantage du noyau par les couches s et p. En conséquence, au sein des molécules, on observe la stabilisation ou la déstabilisation des orbitales, la contraction ou l'allongement

des liaisons, la modification des surfaces de potentiel...

Les effets relativistes dans les méthodes de la chimie quantique peuvent être introduits de différentes manières par rapport aux attentes de précision ou aux types d'atomes sur lesquels on travaille. Nous allons décrire succinctement les équations de base de la mécanique quantique relativiste avant de nous intéresser à certaines approximations basées sur l'hamiltonien de Pauli [43], puis l'approximation régulière d'ordre zéro (ZORA) [45], enfin nous reviendrons sur le traitement des effets relativistes dans la partie traitant des pseudopotentiels atomiques.

1.5.1 Equation de Dirac

Dans la théorie de la relativité, la description d'une particule se fait grâce à quatre coordonnées, les trois coordonnées d'espace et une coordonnée de temps. En 1928, Dirac [46] a posé les bases de la mécanique quantique relativiste en proposant pour un électron libre de remplacer l'équation de Schrödinger dépendante du temps par l'équation

$$[c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + \beta mc^2] \Psi = i\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (1.43)$$

où $\mathbf{p} = -i\nabla$ est l'opérateur quantité de mouvement, et $\boldsymbol{\alpha}$ et β sont des matrices carrées de dimension 4. $\boldsymbol{\alpha}$ s'écrit grâce aux trois matrices 2×2 de spin de Pauli $\boldsymbol{\sigma}$, et β grâce à la matrice unité \mathbf{I} de dimension 2

$$\boldsymbol{\alpha}_{x,y,z} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}_{x,y,z} \\ \boldsymbol{\sigma}_{x,y,z} & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & -\mathbf{I} \end{pmatrix} \quad (1.44)$$

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

L'équation de Dirac est du même ordre pour toutes les variables, espace et temps. C'est

une équation en dimension 4, et la fonction d'onde relativiste a donc 4 composantes. Elle s'écrit

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \\ \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \end{pmatrix} \quad (1.45)$$

où $\Psi_L = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \end{pmatrix}$ et $\Psi_S = \begin{pmatrix} \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \end{pmatrix}$ sont respectivement, les grandes et les petites composantes de la fonction d'onde, α et β désignent les fonctions usuelles de spin. Pour les électrons, lorsque la vitesse de la lumière est considérée comme infinie, $c \rightarrow \infty$, les grandes composantes sont les solutions de l'équation de Schrödinger alors que les petites composantes disparaissent.

En présence d'un champ électromagnétique indépendant du temps décrit par le potentiel scalaire V et le potentiel vecteur \mathbf{A} , l'équation de Dirac pour l'électron devient

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\pi} + \beta mc^2 - q\mathbf{V}] \Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.46)$$

où $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} - q\mathbf{A}$ est l'opérateur de moment généralisé. L'équation de Dirac indépendante du temps s'écrit alors

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\pi} + \beta mc^2 - q\mathbf{V}] \Psi = E\Psi \quad (1.47)$$

1.5.2 Développement de Pauli – Approximation régulière d'ordre zéro (ZORA)

Lors de la résolution de l'équation 1.47, on observe que les grandes et les petites composantes sont couplées. Grâce à des approximations, on peut les découpler et se ramener

à ne traiter que les grandes composantes, les plus importantes pour l'étude des liaisons chimiques :

$$\Psi_S = \mathbf{K} \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}}{2mc} \Psi_L \quad (1.48)$$

avec $K = \left(1 + \frac{E - \mathbf{V}}{2mc^2}\right)^{-1}$. On a alors pour les grandes composantes

$$\left[\frac{1}{2m} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}) K (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}) + (-E + \mathbf{V}) \right] \Psi_L = 0 \quad (1.49)$$

Dans la limite non-relativiste ($c \rightarrow \infty$), le facteur K est égal à un. Le développement en série du facteur K peut permettre d'obtenir des corrections relativistes :

$$\mathbf{K} = \left(1 + \frac{E - \mathbf{V}}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{E - \mathbf{V}}{2mc^2} + \dots \quad (1.50)$$

Dans le formalisme de Pauli, les effets relativistes sont pris en compte au premier ordre du développement en série ci-dessus (cf. équation 1.50). L'hamiltonien de Pauli contient des termes relativistes donnés par

$$\hat{H}_{\text{Pauli}} = \underbrace{\frac{\boldsymbol{\pi}^2}{2m} + q\mathbf{V}}_{\hat{H}_{\text{Schr}}} - \underbrace{\frac{\boldsymbol{\pi}^4}{8m^3c^2}}_{\hat{H}_{\text{MV}}} - \underbrace{\frac{q\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}}_{\hat{H}_{\text{S}}} - \underbrace{\frac{q\hbar}{4m^2c^2} [\boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\pi})]}_{\hat{H}_{\text{SO}}} - \underbrace{\frac{q\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 \mathbf{V}}_{\hat{H}_{\text{D}}} \quad (1.51)$$

\hat{H}_{Schr} est l'hamiltonien de Schrödinger dans un champ électromagnétique, et le terme \hat{H}_{S} est la correction de spin.

Le terme de correction de masse fonction de la vitesse, \hat{H}_{MV} , décrit l'augmentation de masse des électrons en fonction de la vitesse, et peut être considéré comme une correction à l'énergie cinétique non-relativiste.

Le terme de Darwin, \hat{H}_{D} , est la contribution quantique associée aux mouvements des électrons autour de leurs positions moyennes. Il peut être considéré comme une correction

du potentiel non-relativiste.

Dans le cas où \mathbf{B} est nul, les corrections relativistes sont séparées en deux groupes : \hat{H}_{MV} et \hat{H}_{D} sont des termes relativistes scalaires, \hat{H}_{SO} est le terme d'interaction spin-orbite.

Le terme d'interaction spin-orbite vient de l'interaction des moments magnétiques des électrons avec le champ magnétique créé par leur propre mouvement orbitalaire. Les effets de l'interaction spin-orbite peuvent être ignorés en général pour les calculs d'énergie de liaison ou pour les minimisations d'énergie des molécules à couche fermée.

La méthode de l'approximation régulière d'ordre zéro (ZORA) a été mise au point par Heully *et al.* [44]. Redémontrée dans le cadre du développement de la suite de programme ADF [45], la méthode ZORA est obtenue en réécrivant et développant à l'ordre zéro l'expression de l'énergie par rapport au paramètre $E/(2mc^2 - \mathbf{V})$. Ce terme reste petit même à proximité du noyau, contrairement au terme $(E - \mathbf{V})/2mc^2$ par rapport auquel on développe l'énergie dans le formalisme de Pauli (cf. équation 1.50).

Dans la partie suivante, nous allons décrire brièvement la méthode des pseudopotentiels atomiques et nous exposerons la manière de traiter des effets relativistes prédominants dans le cadre de ce formalisme.

1.6 Pseudopotentiels atomiques

Les similitudes chimiques et physiques des éléments classés dans le tableau de Mendeleïev sont dues à la structure électronique des couches de valence : ce sont les électrons de valence qui déterminent les propriétés chimiques et physiques des atomes et des molécules. En effet, la densité relative aux électrons de cœur est maximale près du noyau et donc loin des autres atomes. De plus, les électrons de cœur ne sont que très légèrement affectés par l'environnement moléculaire. Au contraire, les électrons de valence sont présents en particulier plus loin du noyau et leurs énergies sont plus faibles (en valeur absolue). C'est

pourquoi des approximations où le cœur des atomes demeure invariant dans l'environnement moléculaire ont été imaginées : le cœur gelé, les pseudopotentiels de cœur, les potentiels modèles. Par exemple, dans le cadre de la théorie des pseudopotentiels où le nombre d'électrons du système est réduit aux électrons de valence, la présence des électrons de cœur est restituée à l'aide d'un opérateur pseudopotentiel qui permet de garder inchangées les caractéristiques des électrons de valence. Les principaux avantages de la théorie des pseudopotentiels sont :

- la réduction du nombre d'électrons ;
- la réduction du nombre des fonctions de base, donc un allègement du calcul de la corrélation, mais aussi la possibilité d'augmenter la base de valence ;
- la possibilité d'inclure dans le pseudopotentiel les principaux effets relativistes.

1.6.1 Séparation cœur-valence – approximation du cœur gelé

Dans l'hypothèse de la séparabilité des N électrons des systèmes atomiques et moléculaires, on sépare ces électrons en deux classes : les n_c électrons de cœur et les n_v électrons de valence avec $N = n_c + n_v$. Pour réaliser des calculs précis mais moins lourds que des calculs tous-électrons, on cherche à ne traiter explicitement que les électrons de valence. Dans un premier temps, on peut conserver tous les électrons mais on maintient constantes les orbitales de cœur pendant la détermination de la fonction d'onde. Seuls les électrons de valence sont pris en compte pour le calcul de la corrélation électronique. Cependant, le calcul des intégrales bi-électroniques de cœur et cœur-valence reste nécessaire ainsi que l'utilisation d'une base pouvant traiter à la fois les électrons de valence et de cœur. Le gain de temps de calcul n'est pas très intéressant. Cette approximation est dite du cœur gelé. Les méthodes de pseudopotentiel et du potentiel modèle sous-entendent que l'on se place dans le cadre de cette approximation.

Le problème de la séparation cœur-valence doit être considéré de façon à déterminer

à quel niveau placer la frontière cœur-valence pour économiser du temps de calcul sans perdre la qualité des résultats. On aboutit à différentes classes de pseudopotentiels : petit cœur, cœur moyen, grand cœur ou même très grand cœur. La suppression physique des électrons du cœur doit être compensée par l'ajout d'un opérateur à l'hamiltonien. Cet opérateur est répulsif et évite l'effondrement de la fonction d'onde de valence dans la région du cœur. L'interaction cœur-valence est décrite par l'interaction d'une charge ponctuelle avec les électrons de valence, ainsi l'opérateur pseudopotentiel est mono-électronique alors que la répulsion entre électrons est un phénomène bi-électronique. Le calcul des éléments de la matrice représentative de l'hamiltonien est donc simplifié. Ajoutons que les orbitales qui décrivent les électrons de cœur ne sont pas identiques selon l'environnement dans lequel se trouve l'atome, isolé ou engagé dans une molécule. Le remplacement de ces électrons par un simple opérateur déterminé par un calcul sur l'atome isolé dans une configuration électronique donnée implique de travailler dans le cadre de l'approximation du cœur gelé mais pose la question de la transférabilité du pseudopotentiel à d'autres états électroniques et aux molécules. Pour l'hamiltonien de l'atome possédant n électrons, $n = n_c + n_v$, et une charge Z , la séparation cœur-valence s'écrit formellement :

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_c}_{\text{cœur}} + \underbrace{\hat{H}_v}_{\text{valence}} + \underbrace{\hat{H}_{cv}}_{\text{cœur-valence}} \quad (1.52)$$

avec

$$\hat{H}_c = \sum_{i=1}^{n_c} \hat{h}_i + \sum_{i<j}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.53)$$

$$\hat{H}_v = \sum_{i=1}^{n_v} \hat{h}_i + \sum_{i<j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.54)$$

$$\hat{H}_{cv} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.55)$$

Comme on ne traite que les électrons de valence, le terme \hat{H}_c disparaît, la somme $\hat{H}_v + \hat{H}_{cv}$ est remplacée par un hamiltonien de valence modèle \hat{H}_{mod} , les électrons sont

renumérotés :

$$\hat{H}_{\text{mod}} = \sum_{i=1}^{n_v} \hat{h}_{\text{mod},i} + \sum_{i=1}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.56)$$

avec

$$\hat{h}_{\text{mod},i} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{c=1}^{n_c} \frac{1}{r_{ic}} \quad (1.57)$$

La principale difficulté vient du terme cœur-valence en $1/r_{ic}$, c'est à ce stade que diffèrent les deux grandes types d'opérateurs, potentiels modèles et pseudopotentiels. Les potentiels modèles reproduisent le cœur tandis que les pseudopotentiels modélisent l'effet du cœur sur les électrons de valence.

1.6.2 Potentiels modèles

Nous n'allons pas décrire l'approche des potentiels modèles, nous nous attacherons à décrire les pseudopotentiels dont l'approche a inspiré les pseudopotentiels de groupe. La différence essentielle entre ces deux types de potentiels effectifs de valence réside dans le fait que dans l'approche des potentiels modèles la structure nodale des orbitales est conservée. Les nœuds dans la région de cœur sont représentés, il est donc nécessaire d'utiliser une base adaptée au cœur ainsi qu'à la valence. Cette base peut toutefois être moins grande que celle utilisée dans un calcul tous-électrons. Les développements des potentiels modèles sont le produit de différents groupes. Bonifacic et Huzinaga [49] ont été les précurseurs, des travaux plus récents ont été effectués par les groupes de Wahlgren [50] et de Seijo [51]. Les potentiels modèles de Seijo *et al.* s'appellent AIMP ⁷.

⁷Ab Initio Model Potentials

1.6.3 Pseudopotentiels

Les pseudopotentiels ou ECP ⁸ ne conservent pas la structure nodale des orbitales de valence, contrairement aux potentiels modèles. Le terme monoélectronique de l'hamiltonien de valence (cf. équation 1.57) devient

$$\hat{h}_{mod,i} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} + \widehat{W}_{ps,i} \quad (1.58)$$

avec $z = Z - n_c$, la charge nette du cœur. L'opérateur pseudopotentiel $\widehat{W}_{ps,i}$ maintient les électrons de valence en place et impose la condition d'orthogonalité entre le cœur et la valence. L'opérateur $\widehat{W}_{ps,i}$ peut être exprimé sous trois formes :

- La forme locale

$$\widehat{W}_{ps,i} = \widehat{W}_{ps,i}^0 \quad (1.59)$$

Le pseudopotentiel est alors le même pour chaque symétrie. Cette approche est trop réductrice pour un atome à plusieurs électrons de valence car les électrons dans des orbitales atomiques de symétries différentes subissent les effets du cœur de façons différentes.

- La forme semi-locale est la plus courante

$$\widehat{W}_{ps,i} = \sum_{\ell=0}^{L_{\max}} \widehat{W}_{ps,i}^{\ell} \mathbf{P}_{\ell} \quad (1.60)$$

avec

$$\widehat{W}_{ps,i}^{\ell} = \sum_k C_{k,\ell} e^{-\alpha_{k,\ell} r_i^2} r_i^{n_{k,\ell}} \quad (1.61)$$

\mathbf{P}_{ℓ} est un projecteur sur les harmoniques sphériques, il assure la dépendance en symétrie du pseudopotentiel. L_{\max} est le moment cinétique maximal du pseudopotentiel.

⁸Effective Core Potentials

$$\mathbf{P}_\ell = \sum_{m=-\ell}^{+\ell} |Y_{\ell m}\rangle \langle Y_{\ell m}| \quad (1.62)$$

– La forme non-locale

$$\widehat{W}_{ps,i} = \sum_{\ell=0}^{L_{\max}} \widehat{W}_{ps,i}^\ell \quad (1.63)$$

$$\widehat{W}_{ps,i}^\ell = \sum_p \sum_q C_{pq}^\ell |g_p^\ell\rangle \langle g_q^\ell| \quad (1.64)$$

avec $|g_i^\ell\rangle$ fonction gaussienne. La forme non-locale a été mise au point par Pélissier, Komihara et Daudey [52]. L'avantage de la forme non-locale est que les calculs d'intégrales de $\widehat{W}_{ps,i}^\ell$ dans une base d'orbitales décrites par des gaussiennes se ramènent à la détermination de recouvrements entre gaussiennes. Le gain de temps pour les calculs moléculaires est très intéressant.

Il existe deux grandes classes de pseudopotentiels : les pseudopotentiels *shape-consistent*, les pseudopotentiels *energy-consistent*.

Pseudopotentiels *shape-consistent* C'est la procédure adoptée par le groupe de Toulouse [48] mais aussi par Hay et Wadt [53] ou encore Stevens *et al.* [54]. L'expression de l'hamiltonien de valence est associée à la définition de pseudo-orbitales de valence. Ces orbitales sont normées. Elles doivent être sans nœud puisqu'elles correspondent à la première solution de l'hamiltonien de valence atomique pour chaque symétrie. La pseudo-orbitale doit être proche dans la région de valence à l'orbitale correspondante dans le calcul tous électrons afin que les termes d'interaction valence-valence et les recouvrements entre orbitales de valence d'atomes différents soient bien reproduits.

Pseudopotentiels *energy-consistent* L'information orbitale est totalement ignorée et l'extraction des pseudopotentiels est réalisée en reproduisant un ensemble d'observables. Par exemple on reproduit la partie basse du spectre atomique ; pour cela les paramètres du pseudopotentiel sont optimisés de façon à reproduire les énergies des états concernés. Les

pseudo-orbitales obtenues comme solutions de ces opérateurs ont une forme globalement identique à celle des pseudo-orbitales imposées a priori dans une méthode *shape-consistent*. Cette démarche a principalement été développée à Stuttgart par Dolg *et al.* [47].

Le choix de la séparation cœur-valence doit se faire en fonction du problème étudié, de la précision recherchée. Mais c'est un problème important pour extraire un pseudopotentiel. Si l'on choisit un pseudopotentiel à petit cœur, les résultats obtenus ont toutes les chances d'être satisfaisants, quelque soit le mode d'extraction *shape-consistent* ou *energy-consistent*.

1.6.4 Effets relativistes

Traiter les effets relativistes à l'aide d'un pseudopotentiel débute par un calcul tous-électrons relativiste. Ensuite, la procédure d'obtention des pseudopotentiels est identique à celle du cas non-relativiste. Si on ne prend en compte que les effets relativistes scalaires (termes de correction de masse et de Darwin), on obtient les pseudopotentiels quasi-relativistes moyens ou AREP⁹ mis au point par divers groupes comme Barthelat et Durand [48] ou Hay et Wadt [53]. Si l'on s'intéresse au couplage spin-orbite, deux approches ont été envisagées :

- traiter le spin-orbite dès le calcul de référence tous-électrons relativiste mais le coût du calcul augmente très fortement ;
- ajouter aux pseudopotentiels quasi-relativistes moyens le couplage spin-orbite en fin de processus grâce à un pseudopotentiel de spin-orbite. Cette approche ne convient pas pour décrire les systèmes où le couplage spin-orbite est important [56].

⁹Average Relativistic Effective Potential

1.6.5 Limitations

Outre la qualité d'extraction des pseudopotentiels (choix de la séparation cœur-valence, qualité de la base associée, procédure d'extraction) les pseudopotentiels présentent quelques limites intrinsèques. Nous allons très brièvement évoquer deux de ces problèmes.

1. Puisque les orbitales sont modifiées par l'utilisation du pseudopotentiel et que les électrons de cœur sont absents, l'énergie de corrélation peut être différente de celle trouvée par le calcul tous électrons correspondant. Mais il a été prouvé que l'erreur sur les effets de la corrélation est d'environ 0.1 eV, du même ordre de grandeur que les erreurs dues à l'incomplétude de la base par exemple [55].
2. Pour atténuer les erreurs dues au non-traitement de la polarisabilité du cœur, et de la corrélation cœur-valence, on peut choisir d'utiliser un pseudopotentiel à petit cœur. Cependant, il n'est pas toujours possible d'envisager cette possibilité à cause de limitations en puissance et mémoire de calcul.

1.7 Méthodes d'analyse de la fonction d'onde

Une fois que l'on a obtenu des solutions précises à l'équation de Schrödinger, il faut pouvoir revenir à leur sens chimique. Il existe plusieurs méthodes pour relier la fonction d'onde et l'énergie à, par exemple, la notion de distribution de charge moléculaire ou encore à différents termes d'interactions énergétiques entre fragments d'une même molécule. Nous allons présenter quelques méthodes d'analyse de la fonction d'onde dans cette section.

1.7.1 Méthodes de décomposition de l'énergie d'interaction

La compréhension et l'interprétation de la liaison chimique en terme d'interactions interatomiques covalentes et électrostatiques est un aspect fondamental de la chimie

théorique. De nombreux modèles chimiques comme la méthode VSEPR¹⁰, la conservation de la symétrie orbitale, la théorie des orbitales frontières, etc... parlent de liaison covalente et de liaison ionique. Dans l'approche *valence-bond* (VB), la liaison chimique est analysée en termes ioniques et covalents. Une liaison purement ionique est le résultat d'une attraction 100% électrostatique entre atomes chargés alors qu'une liaison purement covalente est formée entre deux atomes identiques et neutres. La liaison chimique entre deux atomes différents A-B est le résultat d'interactions de type covalent et de type ionique. Les analyses en terme de liaisons covalente et électrostatique (ou ionique) sont souvent faites sans l'étude explicite des contributions énergétiques à la liaison (électrostatique, polarisation, transfert de charge, échange). La discussion basée sur les électronégativités des atomes ou sur les charges partielles atomiques pourrait être enrichie par le calcul des contributions covalentes et électrostatiques à la liaison. Les méthodes de décomposition de l'énergie d'interaction sont des méthodes d'analyse quantitative de la structure électronique des complexes et des propriétés qui en découlent (géométrie, réactivité). Nous verrons plus en détail ces méthodes au chapitre 3.

1.7.2 Analyse Natural Bond Orbital (NBO)

Le concept d'orbitales naturelles développé par Weinhold *et al.* [65] utilise la matrice densité pour distribuer les électrons dans des orbitales dans le but de calculer des charges et de caractériser des liaisons. La matrice densité ρ d'un système à plusieurs centres A, B, C..., peut s'écrire

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho^{AA} & \rho^{AB} & \rho^{AC} & \dots \\ \rho^{AB} & \rho^{BB} & \rho^{BC} & \dots \\ \rho^{AC} & \rho^{BC} & \rho^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (1.65)$$

¹⁰Valence Shell Electron Pair Repulsion

Les orbitales naturelles atomiques ¹¹ pour l'atome A dans le système moléculaire sont celles qui diagonalisent le bloc ρ^{AA} , les NAO pour l'atome B sont celles qui diagonalisent le bloc ρ^{BB} et ainsi de suite. Les NAO doivent être orthogonalisées. En pratique, la procédure pour obtenir des NAO orthogonales est la suivante (cf. Fig. 1.2) :

- chaque bloc atomique ($\rho^{AA}, \rho^{BB}, \dots$) dans la matrice densité est diagonalisé pour produire un jeu de NAO non-orthogonales, souvent notées pré-NAO.
1. les pré-NAO de tous les centres avec des nombres d'occupation, les valeurs propres issues de la diagonalisation par bloc, élevés sont orthogonalisées entre elles par une procédure qui va permettre de maximiser la ressemblance entre les orbitales de départ et les orbitales obtenues à la fin de l'orthogonalisation.
 2. pour chaque centre indépendamment, les pré-NAO avec une faible occupation sont orthogonalisées aux pré-NAO avec des nombres d'occupations élevés par une procédure de type Schmidt.
 3. Enfin, toutes les pré-NAO du système avec de faibles occupations sont orthogonalisées entre elles.

Les orbitales ainsi obtenues sont appelées les NAO et à présent, les éléments diagonaux de la matrice densité dans la base des NAO sont les populations électroniques des orbitales. Additionner les populations des orbitales d'un même centre donne la charge atomique. Dans la base des NAO, les liaisons entre atomes peuvent être identifiées parmi les éléments extra-diagonaux de la matrice densité grâce à la méthode suivante.

- Les NAO qui, pour un bloc atomique de la matrice densité, ont des nombres d'occupations très proches de 2 sont considérées comme étant des orbitales de cœur. Leurs contributions à la matrice densité sont éliminées.
- Les NAO qui, pour un bloc atomique de la matrice densité, ont des nombres d'occupations élevés (par exemple, la convention peut être : nombres d'occupations

¹¹Natural Atomic Orbitals (NAO)

- > 1.90) sont identifiées comme des paires-libres. Leurs contributions à la matrice densité sont éliminées.
- Chaque paire d’atomes est alors considérée, les sous-blocs correspondant sont diagonalisés. Les orbitales naturelles de liaison NBO sont les vecteurs propres qui ont d’importants nombres d’occupation (> 1.90).
- Si la somme des nombres d’occupation des orbitales de cœur, des paires libres et des orbitales de liaison est inférieure au nombre d’électrons, les seuils de définition d’une NBO sont abaissés petit à petit. On peut aussi chercher des liaisons à trois centres.

Une fois que les NBO sont identifiées, elles sont écrites comme des combinaisons linéaires des NAO. Elles donnent une vision localisée des orbitales décrivant les liaisons.

1.7.3 Densité électronique – analyse topologique

La densité électronique ρ est donnée par le carré de la fonction d’onde, $\rho = |\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$. La matrice densité réduite d’ordre k Γ_k pour un système à N électrons est définie

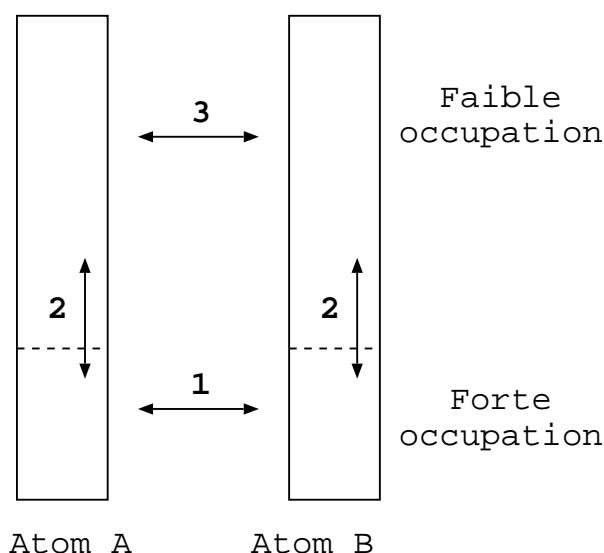


FIG. 1.2 – Illustration de l’ordre d’orthogonalisation des pré-NAO.

par

$$\begin{aligned} & \Gamma_k \left(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_k, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_k \right) \\ &= C_n^k \int \Psi^* (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \mathbf{x}_{k+1}, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi \left(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_k, \mathbf{x}_{k+1}, \dots, \mathbf{x}_N \right) d\mathbf{x}_{k+1} \dots d\mathbf{x}_N \end{aligned}$$

avec $\mathbf{x}_1 = (\mathbf{r}_1; \sigma_1)$, les coordonnées d'espace (\mathbf{r}_1) et de spin (σ_1) de l'électron 1. Notons que les coordonnées pour Ψ et Ψ^* sont différentes. L'hamiltonien ne contenant que des opérateurs mono- et bi-électroniques, les matrices densité réduites d'ordre un et deux sont particulièrement importantes. Si $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}'_1$, alors $\Gamma_1 (\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \gamma_1 (\mathbf{x}_1)$ et la densité électronique est définie comme

$$\boldsymbol{\rho} (\mathbf{r}_1) = \int \Gamma_1 (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) d\sigma_1 = N \int \Psi^* (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_N \quad (1.66)$$

L'intégrale sur tout l'espace de la densité électronique donne le nombre d'électrons, $\int \boldsymbol{\rho} (\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$. Elle ne dépend que des coordonnées d'un seul électron et son sens physique est clair. En effet, $\boldsymbol{\rho} (\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ est N fois la probabilité de présence d'un électron dans l'élément de volume $d\mathbf{r}$ autour de la position \mathbf{r} . En outre, comme les théorèmes de Hohenberg-Kohn le montrent, la densité électronique contient toute l'information relative à une molécule, tout comme la fonction d'onde : il existe un principe variationnel relatif à la fonction d'onde et un autre relatif à la densité électronique.

Les molécules sont constituées d'atomes liés entre eux. Mais la définition d'atome dans une molécule n'est pas si facile. La plus rigoureuse des partitions du volume moléculaire en sous-espaces atomiques est peut-être la méthode de Bader nommée *Atoms In Molecules* (AIM) [66]. Elle découle d'une analyse topologique de la densité électronique.

La densité électronique est une fonction de trois coordonnées d'espaces et peut être analysée en terme topologique : recherche des maxima, des minima, des points cols. Le

gradient de la densité électronique peut être calculé en tous points de l'espace. Le champ du gradient peut être matérialisé par les lignes de champ. En tous points de ces lignes, le gradient est tangent à cette ligne et il pointe dans la direction de l'attracteur localement le plus fort. On observe que les lignes de champ commencent à l'infini et se terminent sur un noyau. En effet, les maxima de la densité électronique sont dans la plupart des cas seulement les noyaux. Ce sont des attracteurs de densité car ils sont des sources de charge positive. On obtient alors une partition de l'espace total du système en des régions disjointes nommées bassins contenant chacune un seul noyau. On a procédé à une partition en atomes où un atome est défini comme l'union d'un attracteur avec son bassin. Chaque bassin est délimité par une surface. Les points M de cette surface sont tels que le gradient de la densité électronique en M est orthogonal au vecteur normal à la surface en M .

La figure 1.3 illustre les notions précédentes par l'exemple de l'éthylène. Le premier graphe donne les courbes d'isodensité électronique (a). Sur le deuxième (b), on peut voir les attracteurs que sont les quatre noyaux d'hydrogène et les deux noyaux de carbone. On peut aussi identifier les bassins associés à ces attracteurs. Chaque bassin et son attracteur définit un atome en théorie AIM. A présent que l'on a défini les atomes au sein d'une molécule, dont Ψ est la fonction d'onde à l'état fondamental, la propriété \mathbf{P} relative à l'atome A s'obtient par intégration sur le bassin A ,

$$\mathbf{P} = \int_A \Psi^* \hat{P} \Psi d\mathbf{r}$$

En outre, plusieurs informations utiles sont données par les points stationnaires de la densité électronique. Ce sont les points où le gradient de la densité s'annule, $\nabla \rho = 0$. Les points stationnaires sont caractérisés par deux nombres r et s . Le rang r est égal au nombre de valeurs propres nulles du hessien de la densité et la somme algébrique de leurs signes détermine la signature s . Le hessien est la matrice des dérivées secondes de la densité ($\partial^2 \rho / \partial x_i \partial x_j$). En terme topologique :

- Les maxima locaux sont des points stationnaires de type : $(r,s)=(3,-3)$. Ils correspondent aux positions des noyaux.
- Les points stationnaires $(3,-1)$ sont les points stationnaires de liaison. On les trouve entre deux atomes chimiquement liés.
- Les points stationnaires $(3,+1)$ sont les points stationnaires de cycle. On les trouve au centre de cycles d'atomes.
- Les points stationnaires de cage correspondent aux paires $(3,+2)$ ou $(3,+3)$. On les trouve au centre d'une cage. S'ils sont du type $(3,+3)$, alors ce sont des minima locaux de la densité électronique.

Sur la surface de densité électronique, on peut suivre le chemin de densité maximale reliant deux maxima, c'est-à-dire deux noyaux $(3,-3)$. Ce chemin peut être vu comme une liaison. Sur ce chemin, qui n'est pas forcément une ligne droite, on va rencontrer un point critique de liaison $(3,-1)$. La force de la liaison (ou ordre de liaison) est corrélée à la valeur de la densité électronique au point critique de liaison. Par ailleurs, le champ scalaire défini par les dérivées secondes de la densité de charge électronique, c'est-à-dire le laplacien $\nabla^2\rho$ détermine où sont localement les concentrations et les déperditions de charge électronique. Son analyse topologique est aussi la source de précieuses informations.

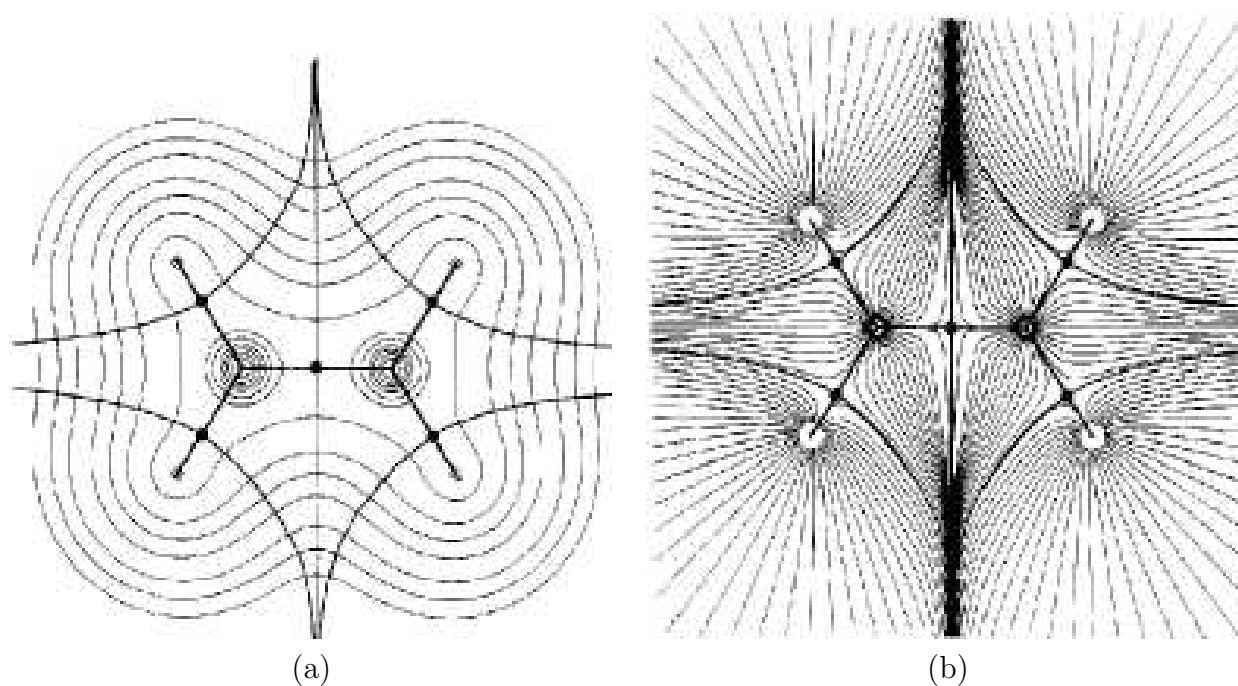


FIG. 1.3 – Pour la molécule d'éthylène, dans le plan des deux carbones et des quatre hydrogènes : (a) courbes d'isodensité électronique, (b) lignes de champ du gradient de la densité électronique. Dans les deux cas, on a ajouté au graphe les chemins de densité maximale (liaisons) et les surfaces interatomiques qui sont les frontières entre bassins atomiques. De plus, les points stationnaires de liaison sont identifiés par des points.

Chapitre 2

Formalisme des potentiels effectifs de groupe (EGP)

2.1 Introduction

Le domaine d'application privilégié de la chimie quantique a été jusqu'à récemment des molécules relativement petites leurs coûts numériques étant faibles. Le temps de calcul nécessaire à l'évaluation de l'énergie d'une molécule est proportionnel au nombre N de fonctions de base du calcul N^m . m dépend du type de méthode utilisée :

- Hartree-Fock $m=4$, ou DFT LDA : $m \approx 3$;
- MP2 la corrélation traitée grâce à la théorie des perturbations : $m=4-5$;
- CCSD(T) qui donne des résultats sur l'énergie et la géométrie des molécules d'une qualité de l'ordre de la précision chimique (≈ 1 kcal/mol) : $m=6-7$.

Les valeurs relativement élevées de m expliquent que les champs de force classiques soient très largement employés afin d'étudier de grosses molécules en solution. Dès lors qu'il y a réaction chimique, il se produit des réarrangements d'électrons. Les champs de force ne sont pas à même de décrire les créations et les ruptures de liaison, ainsi que les processus de transfert de charge ou les processus photochimiques. Cependant, pour étudier de gros

systèmes moléculaires en chimie quantique, les avancées technologiques, principalement le développement de programmes parallèles réduisant le temps de calcul à N^m/k avec k le nombre de processeurs, permettent de réduire les coûts de calcul. De plus, plusieurs types d'amélioration méthodologique sont également possibles. Citons en premier lieu les méthodes dites *linear scaling* pour lesquelles les ressources informatiques (temps CPU et mémoire) nécessaires pour réaliser un calcul quantique dépendent linéairement de la taille du système, $m = 1$. Les algorithmes à croissance linéaire exploitent le caractère local des interactions chimiques. Local signifie que les propriétés d'une certaine région ne sont que peu influencées par les facteurs spatialement éloignés de la région d'intérêt. En chimie quantique, cela veut dire que les propriétés d'une liaison sont déterminées par ses proches voisins. Par conséquent, les éléments de la matrice densité entre deux atomes décroissent exponentiellement comme la distance entre ces deux atomes augmente. En *linear scaling*, ce comportement est exploité et on utilise un seuil de coupure pour la matrice de Fock et la matrice densité. Dans les calculs de mécanique quantique, la localité n'est pas prise en compte. On manipule des orbitales délocalisées sur l'ensemble du système, les besoins en ressources informatiques en sont décuplés. Différents algorithmes à croissance linéaire en mécanique quantique ont été développés. Les deux méthodes les plus communes sont :

- la minimisation de la matrice densité (DMM) [95]. Cette méthode a été implémentée avec succès pour les méthodes semi-empiriques, Hartree-Fock et DFT ;
- la méthode *divide and conquer* (DAC) [94]. Elle divise un composé en plusieurs sous-systèmes pour lesquels les équations de Fock locales sont résolues. Elle a été implémentée pour les méthodes semi-empiriques et DFT.

Les résultats des diverses méthodes de *linear scaling* sont comparables. Cependant, l'avantage des méthodes DAC est qu'elles sont les plus aisément parallélisables d'où un gain sur le coût du calcul. D'autres alternatives, les pseudopotentiels moléculaires et les méthodes hybrides, partent du même constat : au cours d'une réaction chimique, seul un petit nombre d'atomes participe aux processus de formation et de rupture de liaison. Les nom-

breux autres atomes du système forment l'environnement électronique et stérique qui influence les propriétés et la réactivité de la partie active.

Dans ce chapitre, je présenterai la méthode des potentiels effectifs de groupe. J'éclairerai la méthode par l'exemple de la fabrication d'un potentiel de groupe pour le groupement carbonyle. Dans le chapitre suivant, j'introduirai brièvement les méthodes hybrides et les champs de force, avant de proposer de combiner ces deux approches de manière à obtenir une méthode hybride rapide et performante.

2.2 Potentiels effectifs de groupe

2.2.1 Divers types de potentiels moléculaires

Lors de réactions impliquant des métaux de transition, seulement quelques uns des ligands sont des participants actifs, le reste étant principalement spectateur. Différencier les électrons actifs et inactifs d'un système est une approximation majeure en chimie quantique. Dans le cadre de calculs *ab initio* ou DFT, remplacer les électrons de cœur par un potentiel effectif de cœur est une approximation très largement utilisée.

Dans le chapitre précédent, j'ai présenté les méthodes des pseudopotentiels atomiques et des hamiltoniens modèles. Ces méthodes utilisent la séparabilité entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Mais j'ai insisté qu'il était primordial pour atteindre la précision recherchée d'être attentif au choix de la séparation cœur-valence. Cependant, le concept de séparabilité n'est pas exclusif aux électrons de cœur, il peut être employé pour décrire le comportement de groupes d'atomes et pour modéliser les effets sur leur environnement. Les électrons de cœur vérifient deux critères de séparabilité :

1. la séparabilité spatiale,
2. la séparabilité énergétique.

En général, pour un groupe spectateur dans une molécule, certaines énergies du jeu des or-

bitales actives sont dans la même partie du spectre que les énergies des orbitales inactives. La définition des pseudopotentiels de groupe s'appuie donc sur le critère de séparabilité spatiale seul. De ce fait, les méthodologies à mettre en œuvre sont complexes mais posséder un tel outil pour décrire les abords de sites actifs dans les protéines, les surfaces, les métaux de transition, *et...* est très intéressant pour gagner en temps de calcul et espace de stockage de la mémoire. Il existe deux difficultés principales :

1. le choix de la séparation en région active et région inactive,
2. la perte de symétrie sphérique du potentiel.

Il existe divers travaux qui ont essayé de tirer partie de la séparabilité spatiale pour fabriquer des potentiels moléculaires. Morokuma *et al.* en 1983 développent des potentiels effectifs de fragment [96]. Un potentiel monoélectronique modélise le fragment inactif NH_3 . Les interactions électrostatiques sont reproduites, la répulsion d'échange est approximée par un potentiel effectif local. Les optimisations de géométrie sont possibles. Peyerimhoff représente et stocke un potentiel effectif pour le même groupe sous la forme d'une matrice dans une base atomique intermédiaire [100]. Le potentiel effectif contient deux parties : le premier terme est le potentiel de Hartree-Fock du groupe spectateur correspondant au déterminant couche fermée décrivant les électrons spectateurs, le deuxième terme est un opérateur de *level-shift* pour assurer l'orthogonalité entre les orbitales de la partie active et celles de la partie spectatrice. Zhang *et al.* envisagent leur méthode de pseudo-liaison pour saturer les liaisons pendantes à la frontière entre région QM et MM dans le cadre des méthodes hybrides [81]. Ainsi, les pseudo-liaisonsaturent exclusivement des liaisons covalentes de type σ à l'aide d'un pseudo-atome associé à un potentiel effectif de cœur. L'exemple pour éprouver leur méthode est celui d'un pseudo-carbone sp^3 . La formulation de Sanz *et al.* a donné les GMP (potentiels modèles de groupe) [97]. Elle est basée sur l'approche des potentiels modèles atomiques et permet le remplacement d'un groupe par un potentiel modèle multicentrique ayant localement la symétrie de la molécule. En

1997, Abarenkov *et al.* présentent des travaux sur l'agrégat Li_2Mg . La fonction d'onde est calculée en incluant les interactions d'échange-corrélation avec un groupe voisin de façon itérative [99]. Très récemment, un groupe japonais a publié les résultats de leurs travaux sur un hamiltonien effectif structurellement dépendant développé dans le cadre du traitement de la frontière en QM/MM. Grâce à une procédure par moindres carrés, ils minimisent la différence entre cet hamiltonien et l'hamiltonien de la partie *ab initio*. L'énergie structurellement dépendante qui correspond à l'énergie de la partie classique MM et le potentiel monoélectronique qui prend en compte les effets d'interface sont ensuite calculés. Ils ont traité l'exemple du groupe méthyle pour valider leur méthode [102]. Enfin, la méthode la plus largement utilisée est la méthode des potentiels effectifs de fragment (EFP). Elle a été développée par le groupe de Stevens [98]. Elle a été utilisée pour traiter la frontière des méthodes hybrides ainsi que pour réduire le coût des calculs *ab initio* ou DFT en remplaçant dans leurs premières applications des molécules d'eau par un potentiel effectif. La méthode de découpe de l'énergie RVS¹ de Stevens et Fink [60] permet l'identification et la quantification des différentes contributions à l'énergie d'interaction du groupe spectateur avec la partie active. La représentation du potentiel électrostatique est réalisée grâce à l'utilisation de l'analyse multipolaire (DMA [101]) de la distribution de charge du spectateur. La polarisation est décrite par des tenseurs de polarisabilité dipolaire. Le terme répulsif d'échange est modélisé par un terme monoélectronique qui a la forme de fonctions gaussiennes centrées sur les centres des atomes spectateurs. Voyons, à présent, plus en détails les spécificités de la méthode des EGP.

2.2.2 Présentation des EGP

Les bases théoriques des potentiels effectifs de groupe ont été établies dès 1987 par Malrieu et Durand [103]. Les premiers développements : l'écriture des routines d'extraction des potentiels de groupe, ainsi que les premiers tests ont été réalisés au laboratoire de

¹Reduced Variational Space

Toulouse [104]. Mais c'est depuis la fin des années 90 avec Alary, Poteau, Heully que le sujet a le plus avancé avec l'amélioration des programmes [106, 108, 110], l'implémentation des routines d'utilisation des EGP dans des séries de programmes telles que GAUSSIAN et MOLCAS et également l'utilisation des EGP pour étudier divers problèmes [107, 109, 111, 112, 113, 115, 116]. La méthode est basée sur la séparabilité spatiale de certains groupes fonctionnels dans les molécules. Cette méthode est applicable chaque fois que l'on peut définir un groupe spectateur dans une molécule. Un tel groupe n'est pas directement impliqué dans la réactivité chimique du système. Le critère de localisation spatiale est un critère de séparabilité plus faible que le critère de séparation cœur-valence pour les potentiels de cœur dans les atomes. En effet, la séparabilité des électrons du cœur et de la valence est à la fois vraie du point de vue spatial mais aussi du point de vue énergétique. La manière d'obtenir les paramètres des EGP est très proche de la détermination des pseudopotentiels de cœur (ECP) dans leur version *shape-consistent* ou *energy-consistent*. L'étape déterminante est la définition des pseudo-orbitales de valence (molecular valence pseudo-orbital, MVPO), qui jouent un rôle similaire aux pseudo-orbitales de valence dans la dérivation des ECP. La méthode des EGP s'est avérée efficace pour modéliser des groupes engagés dans des liaisons de divers types :

- liaisons donneur-accepteur : NH_3 , PH_3 [108, 109] ;
- liaisons covalentes : SiH_3 [108, 109], CH_3 ;
- liaisons métal-ligand : le cyclopentadiényle ($\eta^5\text{-Cp}$) [112, 113], le cyclooctatriényle ($\eta^8\text{-COT}$) et le carbonyle [115] ;

Le pseudocarbonyle a été modélisé et testé au cours de ce travail de thèse. Le groupe carbonyle est d'un genre nouveau pour éprouver la méthode des EGP car les mécanismes de donation-rétrodonation mis en jeu dans une liaison métal-carbonyle font de celui-ci un groupe non strictement spectateur.

La méthode des EGP suppose que les propriétés chimiques des groupes fonctionnels sont imputables à un petit nombre d'électrons. Il est commun pour diminuer la taille d'un

calcul théorique de remplacer les groupements importants par de plus simples, comme remplacer des méthyles par des hydrogènes ou remplacer de $\eta^5\text{-Cp}$ par le chlore. La méthode des EGP propose de substituer un groupe fonctionnel par un système fictif avec un nombre réduit d'électrons et de noyaux et un opérateur EGP associé.

Je veux fabriquer un pseudopotentiel du carbonyle capable de mimer le carbonyle engagé dans une liaison métal-CO. Comme l'illustre la figure 2.1, les orbitales actives sur le carbonyle sont dans ce cas :

- la paire-libre σ sur le carbone,
- les orbitales virtuelles π^* dégénérées permettant la rétrodonation des orbitales d métalliques dans les π^* antiliantes du carbonyle.

Par conséquent, le potentiel de groupe du carbonyle peut se réduire à un pseudo-atome de carbone à deux électrons et un pseudo-atome d'oxygène. Ce système est capable de générer trois orbitales actives : la paire-libre sur le carbone, les orbitales virtuelles π^* dégénérées.

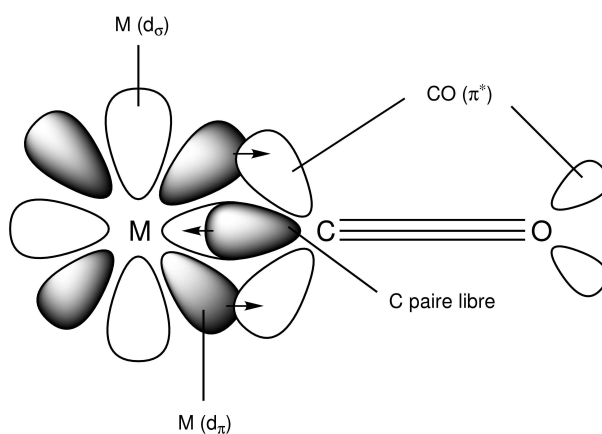


FIG. 2.1 – Schéma d'orbitales du fragment MCO. Un seul jeu d'orbitales π est représenté.

Les orbitales actives de l'EGP (MVPO) décrites ci-avant dans le cas du carbonyle et celles du groupe spectateur substitué sont analogues par rapport aux critères de forme, symétrie, occupation, énergies. Ces critères sont ceux définissant l'analogie isolobale [118]. Le tableau 2.1 répertorie les groupes déjà modélisés par un EGP et définit les pseudo-

orbitales moléculaires de valence correspondantes.

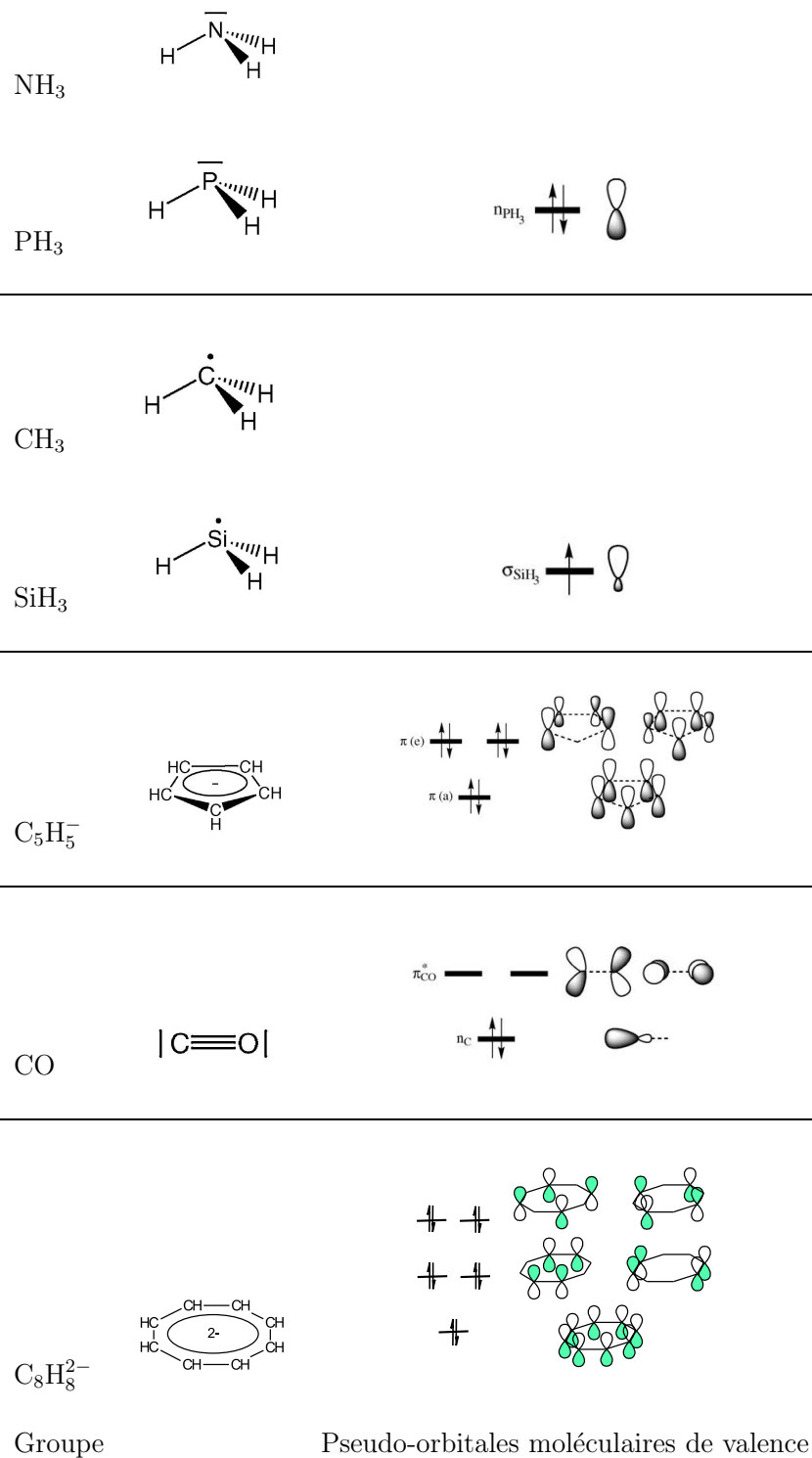
Par la suite, le carbonyle va nous servir d'illustration. L'extraction d'un pseudocarbonyle est un défi pour la méthode. En effet, dans les complexes métal-CO, le carbonyle n'est plus rigoureusement spectateur car le critère de séparabilité spatiale du carbonyle n'est pas strictement respecté à cause des phénomènes de rétrodonation du métal au CO. Cependant, il est intéressant de modéliser un pseudocarbonyle pour trois raisons principales :

1. même si CO n'est pas un gros ligand, il est très fréquent que des complexes métalliques contiennent de nombreux carbonyles, comme dans $\text{Fe}(\text{CO})_5$;
2. jusqu'à présent, les groupes modélisés par des EGP interagissaient par l'intermédiaire d'orbitales occupées (cf. Tab. 2.1). NH_3 se lie par sa paire-libre σ , le cyclopentadiényle se lie par son système π . Au contraire, le carbonyle interagit grâce à sa HOMO, la paire-libre n_c , et grâce à sa LUMO de symétrie π (cf. Fig. 2.1).
3. la fabrication d'un pseudocarbonyle est un test pour la méthode. Si ce test est concluant, la modélisation par un EGP d'autres groupes fonctionnels (par exemple, les phosphines...) qui interagissent avec un métal de la même manière peut être envisagée.

Nous allons maintenant présenter les différentes étapes de fabrication d'un EGP. Cette fabrication comporte :

1. le calcul de référence pour construire les MVPO ;
2. la définition du système fictif ;
3. la détermination de l'opérateur pour combler la différence entre les systèmes fictif et réel ;
4. la mise à l'épreuve du groupe ainsi modélisé sur différents problèmes de chimie : réactivité, structures, états excités, magnétisme, *etc...*

Mais dans un premier temps, le carbonyle sera présenté plus en détails.



Groupe

Pseudo-orbitales moléculaires de valence

TAB. 2.1 – Les groupes fonctionnels déjà modélisés par un EGP.

2.3 Méthode d'extraction

2.3.1 Carbone monoxyde – carbonyle

La molécule de carbone monoxyde est stable dans les conditions normales de pression et de température. Ses propriétés physiques et chimiques insolites font qu'il n'est pas aisé d'en décrire la structure électronique. Notamment, le moment dipolaire du carbone monoxyde est petit (0.11 D [119]). Le pôle négatif du vecteur moment dipolaire est sur le carbone alors que le carbone est moins électronégatif que l'oxygène.

La dérivée seconde de la distribution de la charge électronique ou distribution du Laplacien ($\nabla^2\rho$) donne d'importantes informations sur la topologie de la charge électronique dans la molécule. Le Laplacien situe les zones où la densité électronique est concentrée ($\nabla^2\rho < 0$) et les zones de déperdition de charge ($\nabla^2\rho > 0$). Sur la figure 2.2, il est évident que la topologie de la distribution de charge électronique sur l'atome de carbone est très différente de celle sur l'atome d'oxygène. La charge électronique sur l'oxygène est de symétrie sphérique dans l'espace à trois dimensions, alors que l'atome de carbone a une distribution de charge anisotrope. En particulier, un appendice de concentration de charge sur le carbone pointe à l'opposé de l'atome d'oxygène. Cette concentration est due à des orbitales de symétrie σ . En outre, on peut observer une zone de déperdition de charge sur le carbone dans une direction orthogonale au chemin de densité maximale : la liaison. Il est important de réaliser que le moment dipolaire est un vecteur et pas une quantité scalaire ainsi la forme de la distribution de charge électronique est au moins aussi importante que les charges atomiques pour le moment dipolaire. La topologie de la distribution de la densité électronique totale détermine le moment dipolaire d'une molécule. La distribution du Laplacien illustre le fait que le pôle négatif du moment dipolaire de CO soit sur le carbone. La zone de concentration de la charge électronique sur le carbone est assez loin du noyau ce qui implique une forte contribution au moment dipolaire.

La liaison chimique de CO avec les métaux de transition est habituellement décrite

en utilisant le modèle de liaison de Dewar-Chatt-Duncanson (DCD) [140]. Il y a donation de la 5σ -HOMO de CO dans l'orbitale vide d_σ du métal et rétrodonation de l'orbitale occupée d_π du métal dans la π^* de CO (cf. Fig. 2.3 et 2.1).

2.3.2 Extraction 1 – calcul de référence

Choix du système d'extraction

Le choix du système à partir duquel on extrait le pseudopotentiel n'est pas sans poser problème. Dans les travaux précédents, deux stratégies d'extraction ont été adoptées :

- soit sur le groupe isolé (extraction principale),
- soit sur une molécule dans laquelle le groupe à modéliser est spectateur.

L'extraction sur le groupe isolé ne préconditionne pas l'opérateur à un comportement particulier dans la mesure où il ne met pas le groupe dont on veut extraire un pseudopotentiel en situation de liaison. On peut alors penser qu'il est plus facilement transférable

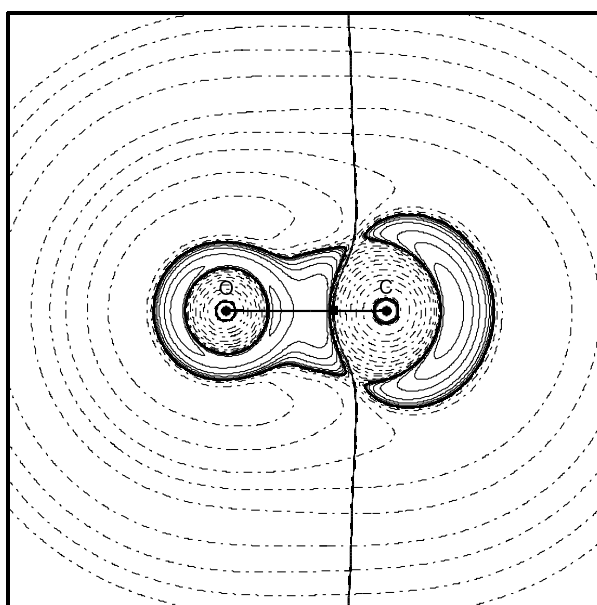


FIG. 2.2 – Distribution du Laplacien de CO, $\nabla^2\rho$. Les lignes solides indiquent les zones où il y a concentration de charge ($\nabla^2\rho < 0$) alors que les lignes en pointillés indiquent les zones où il y a déperdition de charge ($\nabla^2\rho > 0$).

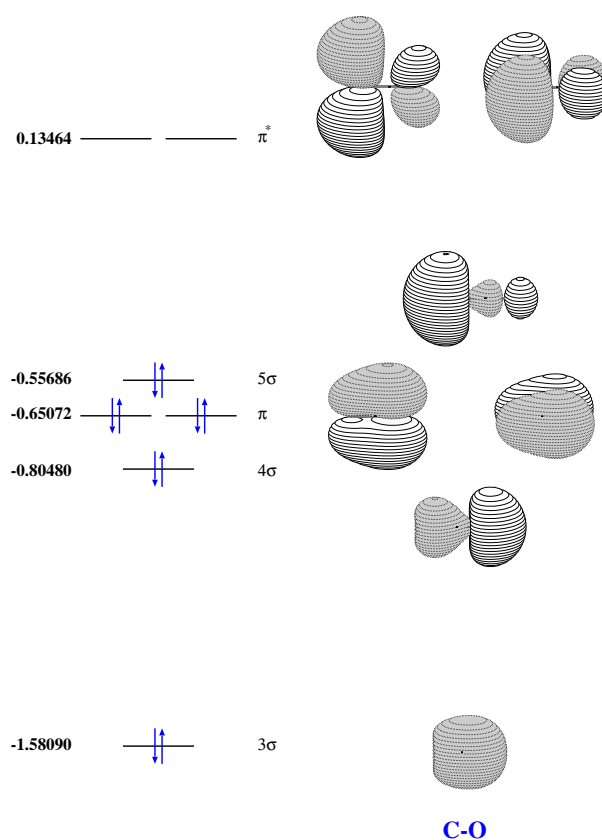


FIG. 2.3 – Diagramme orbitalaire du ligand carbonyle. A gauche, les énergies des orbitales Hartree-Fock sont données en hartrees (pour C et O, ECP et bases associées de Stuttgart).

à tout type de situation de liaison tant que le groupe modélisé reste un groupe spectateur au sein de la molécule. Lors d'une extraction à partir d'une molécule contenant le groupe spectateur (i.e., le système de référence), ce groupe doit avoir des caractéristiques (type de liaison, ionicité, haptacité, *etc.*) proches de celles dans lesquelles on va utiliser le pseudopotentiel. Cependant, la pratique a montré que l'un ou l'autre des choix pouvait mener à un EGP performant :

- dans le cas du cyclopentadiène- η^5 , (C_5H_5), l'EGP fabriqué à partir de l'anion cyclopentadiényle a montré de grandes qualités de transférabilité.
- l'EGP se substituant à l'ammoniac (NH_3) avait été extrait, dans un premier temps, sur BH_3NH_3 . Mais les énergies des transitions étudiées (entre couches ouvertes sur le centre métallique, entre le ligand et le métal) n'étaient pas satisfaisantes, lors de l'utilisation de pseudogroupes au sein de trois molécules contenant un atome de métal ($M = Cu, Cr, Ni$) entouré par des ligands NH_3 . Mais l'EGP ammoniac extrait à partir de l'adduit GaH_3NH_3 n'a pas montré de défaut de transférabilité et à donner de bons résultats [111]. On peut penser que la liaison Ga- NH_3 dans GaH_3NH_3 est plus proche de la liaison M- NH_3 que la liaison B- NH_3 dans BH_3NH_3 .

Dans le cas du carbonyle, deux systèmes d'extraction ont été choisis. $CO^{\#1}$ et $CO^{\#3}$ ont été extraits sur CO lui-même alors que $CO^{\#2}$ l'a été à partir de BH_3CO .

Calcul de référence

Le calcul de référence est un calcul Hartree-Fock sur le système d'extraction du pseudopotentiel dans la base de référence $\{\chi_p\}$ de dimension n_{ref} . On obtient l'opérateur de Fock de référence \hat{F}_{ref} et les orbitales moléculaires $|\phi_i\rangle$. Si nécessaire pour accomplir la séparation spatiale, on localise les orbitales moléculaires de référence $|\phi_i\rangle$. Par exemple, les OM de référence du Cp extrait sur Cp^- sont déjà naturellement localisées tandis que pour CO, on procède à une localisation de Boys pour obtenir une paire-libre bien localisée sur le carbone (cf. Tab. 2.2). En localisant, on produit un nouveau jeu d'orbitales

moléculaires $|\varphi_i\rangle$. Ensuite, l'opérateur de Fock \hat{F}_{ref} est exprimé dans la base des OM de référence localisées ou non. Dans la base des OM de référence, dès lors notées $\{\varphi_i\}$, la matrice représentative de l'opérateur \hat{F}_{ref} n'est plus diagonale. L'opérateur \hat{F}_{ref} s'écrit

$$\hat{F}_{\text{ref}} = \sum_{i,j=1}^{n_{\text{ref}}} \varepsilon_{ij} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_j| \quad (2.1)$$

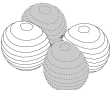

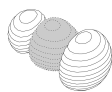
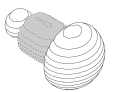

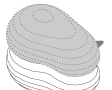
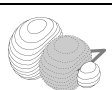
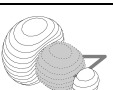
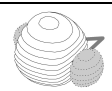
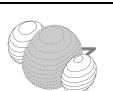
Des n_{ref} orbitales de référence, on crée deux groupes :

- les orbitales actives de nombre n_{act} . Ce sont les OM occupées localisées sur la partie active et les orbitales de liaison entre la partie spectatrice et la partie active. Certaines orbitales actives peuvent être des orbitales virtuelles. Dans le cas de la modélisation du carbonyle pour les complexes organométalliques, on inclut dans les orbitales actives les orbitales virtuelles π_{CO}^* pour permettre le processus de rétrodonation ;
- les orbitales sur le groupe spectateur et les orbitales virtuelles sans intérêt pour la liaison avec la partie active.

2.3.3 Extraction 2 – pseudo-orbitales de valence

On définit ensuite une base tronquée $\{f_p\}$ de dimension $n_{\text{tr}} < n_{\text{ref}}$. Cette base est composée des fonctions de base du calcul de référence pour la partie active et d'un nombre réduit de fonctions de base sur la partie spectatrice. La base tronquée doit nous permettre de reproduire au mieux les orbitales actives. Le choix de la base tronquée est très important car il conditionne la qualité du groupe EGP. Cependant, nous n'avons trouvé aucun argument théorique pour nous guider dans nos déterminations (cf. Tab. 2.3).

Les pseudo-orbitales moléculaires de valence $|\psi_k\rangle$ (ou MVPO) sont les orbitales construites dans la base tronquée qui reproduisent au mieux les n_{act} orbitales actives $|\varphi_i\rangle$ du calcul de référence. L'obtention des MVPO commence par le calcul des éléments d'une matrice nommée **S** :

	$ \phi_i\rangle$	ε_i	$ \varphi_i\rangle$	ε_{ii}
			-	
π_{CO}^*		0.1560	-	
n_C		-0.5477		-0.5821
			-	
π_{CO}		-0.6398	-	
n_O		-0.7995		-0.9447
σ_{CO}		-1.5307		-1.3512

TAB. 2.2 – Pour le carbonyle : $|\phi_i\rangle$ orbitales canoniques et énergies correspondantes en hartrees ; $|\varphi_i\rangle$ orbitales après localisation de Boys et éléments diagonaux correspondants de la matrice de Fock. Les orbitales de symétrie π n'ont pas été localisées, elles sont donc identiques dans les deux cas.

$$S_{pq} = \sum_{i=1}^{n_{\text{ref}}} \langle f_p | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | f_q \rangle \quad p, q = 1, n_{\text{tr}} \quad (2.2)$$

On diagonalise \mathbf{S} et on sélectionne les n_{act} vecteurs propres $|\psi_k\rangle$ correspondant aux n_{act} valeurs propres tendant vers un : ce sont les MVPO. Pour avoir des MVPO de la meilleure qualité, on optimise, de façon itérative, les exposants de la base tronquée $\{f_p\}$. Plusieurs critères d'optimisation ont été implémentés :

- le recouvrement entre les orbitales actives de référence et les MVPO doit tendre vers un ;
- la distribution de charge sur la partie active doit être la même que dans le calcul de référence.

Ensuite, on projette les n_{act} MVPO $|\psi_k\rangle$ dans la base de référence, on produit les $|\lambda_k\rangle$:

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{n_{\text{act}}} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \psi_k \rangle \quad k = 1, n_{\text{act}} \quad (2.3)$$

n	ℓ	exposants	coefficients	
$CO^{\#1}$				
C	2	0	0.1217	1.0
		1	0.3139	1.0
		1	0.2117	1.0
O	0	1	0.7500	1.0
		1	0.3004	1.0
$CO^{\#2}$				
C	2	0	0.1487	1.0
		1	0.6040	1.0
O	0	1	0.6033	1.0
$CO^{\#3}$				
C	2	0	0.1700	1.0
		1	0.8000	1.0
		1	0.5101	1.0
O	0	1	0.8993	1.0

TAB. 2.3 – Description de la base tronquée du pseudocarbonyle. n est le nombre d'électrons sur le pseudo-atome.

Grâce aux $|\lambda_k\rangle$, on construit l'opérateur de Fock tronqué, \hat{F}^{tr} :

$$\hat{F}^{\text{tr}} = \sum_{i,j=1}^{n_{\text{act}}} |\lambda_j\rangle\langle\lambda_j| \hat{F}_{\text{ref}} |\lambda_i\rangle\langle\lambda_i| \quad (2.4)$$

Après diagonalisation de l'opérateur \hat{F}^{tr} , on obtient un jeu de MVPO délocalisées et les énergies correspondantes. Examiner la forme des MVPO délocalisées, leurs énergies et la distribution de charge renseigne sur la pertinence des choix relatifs au système fictif, en particulier, la base tronquée et le nombre d'électrons du futur pseudogroupe.

Illustrations

Le tableau 2.4 illustre pour le pseudopotentiel $CO^{\#3}$ les différentes étapes de l'extraction. Le tableau 2.5 fait de même pour le pseudocarbonyle $CO^{\#2}$. La première colonne de ces tableaux donne les orbitales du calcul de référence parmi lesquelles on identifie la paire-libre sur le carbone et les π_{CO}^* . L'extraction de $CO^{\#2}$ est faite à partir de BH_3CO , ainsi les orbitales actives incluent aussi les orbitales sur BH_3 , et la paire-libre est engagée dans la liaison σ_{BC} . La deuxième colonne présente les solutions de l'opérateur de Fock fictif \hat{F}^{f} dans la base de référence. Seuls les électrons actifs sont conservés pour ce calcul. Dans la colonne 3, les MVPO dans la base tronquée sont représentées. On voit qu'elles sont proches des orbitales actives du calcul de référence autant par la forme que par leurs énergies. Le transfert de charge est aussi bien reproduit ($q_{BH_3,ref} = -0.20$, $q_{BH_3,MVPO} = -0.16$, cf. Tab. 2.5). Enfin, la dernière colonne donne les solutions de \hat{F}^{eff} , i.e., après la détermination de l'opérateur sous sa forme transférable. C'est la détermination de cette opérateur transférable \widehat{W}^{EGP} que je vais expliquer dans la section suivante. Mais on peut noter dès à présent que en comparant avec solutions de \hat{F}^{f} (colonne 2), la présence de l'opérateur rétablit la forme et l'énergie de chacune des orbitales actives. Le jeu des MVPO est la meilleure solution que l'on puisse atteindre après la détermination de la base tronquée et du nombre des électrons actifs. On peut observer que pour l'extraction

principielle (cf. Tab. 2.4), on a pu avec l'opérateur \widehat{W}^{EGP} avoir les solutions de \widehat{F}^{eff} égales aux MVPO contrairement à l'extraction sur BH_3CO (cf. Tab. 2.5).

2.3.4 Extraction 3 – détermination de l'opérateur \widehat{W}^{EGP}

Revenons au système fictif. Bien sûr, il ne suffit pas de reproduire les effets du groupe spectateur. Ce mauvais comportement sera corrigé par l'EGP. A ce stade, l'opérateur \widehat{F}^{eff} est défini comme l'opérateur qui, réduit aux n_{act} électrons, reproduit les solutions de l'opérateur de Fock tronqué \widehat{F}^{tr} :

$$\widehat{F}^{\text{eff}} = \hat{h} + \sum_{i=1}^{n_{\text{act}}} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) + \widehat{F}^{\text{EGP}} \quad (2.5)$$




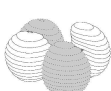
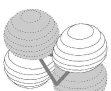

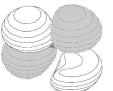

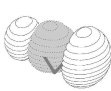
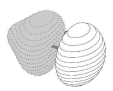
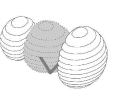

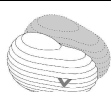
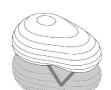
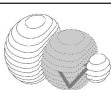

$$\widehat{F}^{\text{eff}} = \widehat{F}^{\text{f}} + \widehat{F}^{\text{EGP}} \quad (2.6)$$

avec \hat{h} , l'Hamiltonien de cœur qui contient si besoin est des termes provenant de l'utilisation de potentiels atomiques. \widehat{F}^{f} est l'opérateur de Fock fictif qui correspond au système fictif.


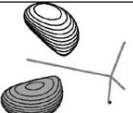







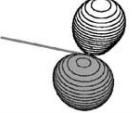
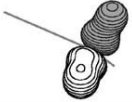
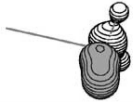
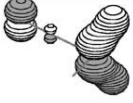
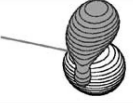
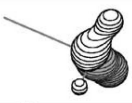
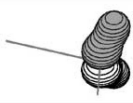
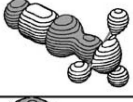
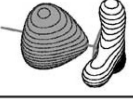
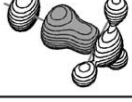
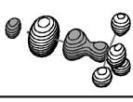
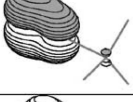
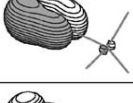
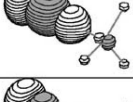
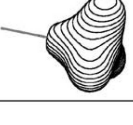
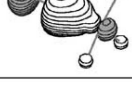

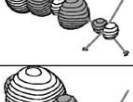
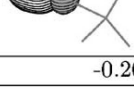
A ce stade, l'opérateur \widehat{F}^{EGP} est connu par son expression matricielle dans la base de référence. Il n'est pas utilisable sous cette forme pour d'autres molécules : il n'est pas transférable. Péliissier *et al.* ont démontré qu'un opérateur semi-local peut s'exprimer comme une combinaison linéaire d'opérateurs de projection non-locaux [117]. Ainsi, dans le but de rendre \widehat{F}^{EGP} transférable, on définit un opérateur monoélectronique non-local, comparable à l'opérateur pseudopotentiel atomique \widehat{W}^{ECP} (cf. équation 1.64).

$$\widehat{W}^{\text{EGP}} = \sum_n^N \sum_m^N \alpha_{nm} |g_n\rangle \langle g_m| \quad (2.7)$$

où les N $|g_n\rangle$ forment une base de fonctions gaussiennes. Les exposants des gaussiennes sont choisis en progression géométrique par symétrie et par atome. Les coefficients α_{nm} du développement (2.7) sont déterminés en recherchant l'opérateur effectif, \widehat{F}^{eff} dans la base

type	1	2	3	4
π_{CO}^*				
π_{CO}^*	 0.1560	 2.1777	 0.1550	 0.1550
n_C	 -0.5477	 0.8280	 -0.5590	 -0.5590
π_{CO}				
π_{CO}	 -0.6398			
n_O	 -0.7995			
σ_{CO}	 -1.5307			
q_C	0.11	0.01	0.14	0.14

TAB. 2.4 – Forme et énergie (hartree) des orbitales moléculaires de CO. **1.** Solutions de \hat{F}_{ref} dans une base double- ζ + pseudopotentiels atomiques. **2.** Solutions de \hat{F}^f , même base que **1**, les atomes C et O portent respectivement une charge fictive de 2 et 0. **3.** MVPO, pseudo-orbitales moléculaires obtenues dans une base simple- ζ s, p, p pour C, l'atome O ne porte qu'une fonction de base p. **4.** Solutions de \hat{F}^{eff} , même base que **3** + pseudopotentiels atomiques sur tous les atomes lourds + charges fictives sur C et O + pseudopotentiel de groupe sur le système CO fictif. q_C représente la charge totale sur l'atome C selon l'analyse de population de Mulliken. Le pseudopotentiel est $CO^{\#3}$.

type	1	2	3	4
π_{CO}^*	 0.1114	 0.0861	 0.0926	 0.0983
π_{CO}^*	 0.1114	 0.0861	 0.0926	 0.0983
π_{BH_3}	 -0.4661	 -0.4348	 -0.4717	 -0.4941
π_{BH_3}	 -0.4661	 -0.4348	 -0.4717	 -0.4941
$\sigma_{BC}, \sigma_{BH_3}$	 -0.5544	 -0.3729	 -0.5564	 -0.6207
π_{CO}	 -0.7010			
π_{CO}	 -0.7010			
σ_{BC}	 -0.7940	 -0.6960	 -0.8288	 -0.8716
n_O	 -0.8818			
σ_{CO}	 -1.5909			
q_{BH_3}	-0.20	-1.03	-0.16	-0.05

TAB. 2.5 – Forme et énergie (hartree) des orbitales moléculaires de BH_3CO . **1.** Solutions de \hat{F}_{ref} dans une base double- ζ + pseudopotentiels atomiques. **2.** Solutions de \hat{F}^f , même base que **1**, les atomes C et O portent respectivement une charge fictive de 2 et 0. **3.** MVPO, pseudo-orbitales moléculaires obtenues dans une base double- ζ pour B et H, simple- ζ s, p pour C, l'atome O ne porte qu'une fonction de base p. **4.** Solutions de \hat{F}^{eff} , même base que **3** + pseudopotentiels atomiques sur tous les atomes lourds + charges fictives sur C et O + pseudopotentiel de groupe sur le système CO fictif. q_{BH_3} représente la charge totale sur le groupement BH_3 selon l'analyse de population de Mulliken. Le pseudopotentiel est $CO\#2$.

d'extraction selon le schéma proposé par Nicolas et Durand [106] pour la détermination d'un Hamiltonien effectif.

\hat{F}^{eff} doit reproduire l'opérateur de référence restreint aux OM actives \hat{F}^{tr} . Dans l'espace de Hilbert engendré par les orbitales moléculaires actives de référence $\{\varphi_i\}$, on veut que l'égalité suivante soit vérifiée :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | \hat{F}^{\text{eff}} | \varphi_j \rangle &= \langle \varphi_i | \hat{F}^{\text{tr}} | \varphi_j \rangle \\ \langle \varphi_i | (\hat{F}^{\text{tr}} - \hat{F}^{\text{eff}}) | \varphi_j \rangle &= 0 \end{aligned} \quad \forall (i, j) \in [1, n_{\text{act}}] \quad (2.8)$$

ou encore, en posant $\hat{H} = \hat{F}^{\text{tr}} - \hat{F}^{\text{f}}$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | \widehat{W}^{\text{EGP}} | \varphi_j \rangle &= \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle \\ \langle \varphi_i | (\hat{H} - \widehat{W}^{\text{EGP}}) | \varphi_j \rangle &= 0 \end{aligned} \quad \forall (i, j) \in [1, n_{\text{act}}] \quad (2.9)$$

Dans le but de simplifier la méthode de détermination de \widehat{W}^{EGP} par rapport à \hat{H} , on définit un produit scalaire sur l'espace vectoriel des opérateurs hermitiques :

$$(\hat{O} | \hat{P}) = \sum_{i,j} \langle \varphi_i | \hat{O}^+ | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \hat{P} | \varphi_i \rangle \omega_{ij} \quad (2.10)$$

\hat{O} et \hat{P} sont des opérateurs hermitiques et \hat{O}^+ est le conjugué de \hat{O} . Les poids ω_{ij} sont des réels postifs tels que $\omega_{ij} = \omega_{ji}$. En général, $\omega_{ij} = 1$.

Les équations 2.9 et 2.10 où $\hat{O} = \hat{P} = (\hat{H} - \widehat{W}^{\text{EGP}})$ impliquent :

$$\left(\hat{H} - \widehat{W}^{\text{EGP}} | \hat{H} - \widehat{W}^{\text{EGP}} \right) = 0 \quad (2.11)$$

On va donc chercher à minimiser la valeur du produit scalaire de l'équation 2.11 pour minimiser l'erreur faite en remplaçant \hat{H} par \widehat{W}^{EGP} :

$$\left(\hat{H} - \widehat{W}^{\text{EGP}} | \hat{H} - \widehat{W}^{\text{EGP}} \right) \rightarrow \text{minimum} \quad (2.12)$$

ce qui se ramène en termes matriciels à la minimisation du carré de la différence entre les matrices représentatives de \hat{H} et \widehat{W}^{EGP} dans la base des orbitales actives de référence :

$$\left[\langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i | \widehat{W}^{\text{EGP}} | \varphi_j \rangle \right]^2 \rightarrow \text{minimum} \quad \forall (i, j) \in [1, n_{\text{act}}] \quad (2.13)$$

Pour résoudre l'équation 2.12, on écrit d'abord \widehat{W}^{EGP} comme une combinaison linéaire d'opérateurs hermitiques \hat{A}_i :

$$\widehat{W}^{\text{EGP}} = \hat{A}_0 + \sum_i C_i \hat{A}_i \quad i = 1, 2, \dots \quad (2.14)$$

Dans notre cas, les opérateurs \hat{A}_i ($i = 0, 1, 2, \dots$) sont des projecteurs sur des fonctions gaussiennes (cf. équation 2.7). Sous forme diagonale, \widehat{W}^{EGP} s'écrit :

$$\widehat{W}^{\text{EGP}} = \sum_I^N \Lambda_I |G_I\rangle \langle G_I| \quad (2.15)$$

d'où $\hat{A}_i = \Lambda_i |G_i\rangle \langle G_i|$.

Revenons à l'équation 2.12. En utilisant, la méthode de la transformée de Fourier, la minimisation de l'expression de l'équation 2.12 par rapport aux coefficients C_i mène au système linéaire d'équations suivant :

$$\left(\hat{A}_i | \hat{H} - \hat{A}_0 \right) = \sum_j \underbrace{\left(\hat{A}_i | \hat{A}_j \right)}_{S_{ij}} C_j \quad i = 1, 2, \dots \quad (2.16)$$

Résoudre l'équation 2.16 donne les coefficients C_i . La quantité $\left(\hat{H} - \widehat{W}^{\text{EGP}} | \hat{H} - \widehat{W}^{\text{EGP}} \right)$ est une mesure de la qualité de \widehat{W}^{EGP} (et donc de la qualité de \hat{F}^{eff}). Elle devient selon l'équation 2.16 :

$$\left(\hat{H} - \widehat{W}^{\text{EGP}} \mid \hat{H} - \widehat{W}^{\text{EGP}}\right) = \left(\hat{H} - \hat{A}_0 \mid \hat{H} - \hat{A}_0\right) - \sum_i C_i \left(\hat{H} - \hat{A}_0 \mid \hat{A}_i\right) \quad (2.17)$$

L'équation 2.16 peut s'écrire plus simplement sous forme matricielle :

$$\mathbf{H} = \mathbf{S}\mathbf{C}$$

avec

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \left(\hat{A}_1 \mid \hat{H} - \hat{A}_0\right) \\ \left(\hat{A}_2 \mid \hat{H} - \hat{A}_0\right) \\ \vdots \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} \left(\hat{A}_1 \mid \hat{A}_1\right) & \left(\hat{A}_1 \mid \hat{A}_2\right) & \cdots \\ \left(\hat{A}_2 \mid \hat{A}_1\right) & \left(\hat{A}_2 \mid \hat{A}_2\right) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

Les opérateurs \hat{A}_i étant quasi linéairement dépendants, on diagonalise la matrice de recouvrement \mathbf{S} . Les vecteurs propres $\hat{V}p_i$ et les valeurs propres associées sont obtenus. Les vecteurs propres dont les valeurs propres sont inférieures à un certain seuil τ dont le choix est arbitraire, sont éliminés. On peut alors écrire les coefficients C_i :

$$C_i = \left(\hat{V}p_i \mid \hat{H} - \hat{A}_0\right)$$

Le choix du seuil τ est un grave écueil de la méthode dans sa forme actuelle. Après la résolution mathématique du problème, nous allons voir comment guider le choix de τ .

Après l'élimination des dépendances linéaires par le rejet des vecteurs propres dont les valeurs propres associées sont les plus faibles, on a un jeu de vecteurs propres linéairement indépendants et orthogonaux.

Dans le cas de l'extraction de pseudopotentiels atomiques, le seuil τ est sans équivoque. Les valeurs propres qui correspondent à un jeu de vecteurs propres linéairement indépendants, sont nettement plus grandes que les "petites" valeurs propres. Contrairement aux pseudopotentiels atomiques, nous disposons de peu d'informations pour extraire \widehat{W}^{EGP} . Nous avons simplement un opérateur de Fock qui, dans la base des pseudo-orbitales moléculaires de valence, n'est qu'une petite matrice. Ainsi même si la séparation entre grandes et petites valeurs propres est nette lors de l'extraction de l'EGP, l'efficacité du pseudogroupe n'est malheureusement pas garantie.

Le manque d'information pour extraire l'EGP fait qu'il existe une infinité de solution pour minimiser la norme de l'équation 2.12. Certaines de ces solutions sont absurdes, d'autres pas, c'est-à-dire qu'elles ont un sens physique. Il faut tester la validité de l'EGP pour pouvoir choisir le seuil τ le plus adéquat. Tester l'EGP signifie que l'on va l'utiliser d'abord sur le système d'extraction de référence et ensuite, dans plusieurs molécules et comparer les résultats avec le calcul sans EGP : énergie des orbitales moléculaires, paramètres géométriques, *etc...*

2.4 Opérateur pseudopotentiel de groupe

2.4.1 Forme diagonale de l'opérateur

Avant de proposer une implémentation de l'opérateur plus systématique, nous allons chercher à mieux comprendre l'objet \widehat{W}^{EGP} . La matrice représentative de l'opérateur non-local \widehat{W}^{EGP} , équation (2.7), exprimée dans la base de gaussiennes $\{g_n\}_{n=1,N}$ est la matrice carrée α de dimension N dont les éléments sont les coefficients α_{nm} :

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \cdots & & \\ \vdots & \ddots & & & \\ & & \alpha_{nm} & & \\ & & & & \\ & & & & \alpha_{NN} \end{vmatrix} \quad (2.18)$$

Si l'on diagonalise la matrice $\boldsymbol{\alpha}$ (2.18), on obtient les valeurs propres Λ_I et leurs vecteurs propres associés $|G_I\rangle$. Sous forme diagonale, l'opérateur s'écrit

$$\widehat{W}_{\text{diag}}^{\text{EGP}} = \sum_I^N \Lambda_I |G_I\rangle \langle G_I| \quad (2.19)$$

Les $|G_I\rangle$ sont des combinaisons linéaires des gaussiennes $|g_n\rangle$ de la base choisie pour définir l'opérateur \widehat{W}^{EGP} . On visualise les vecteurs propres $|G_I\rangle$ de l'opérateur \widehat{W}^{EGP} associés aux valeurs propres Λ_I comme on visualiserait des orbitales moléculaires.

Revenons sur les tableaux 2.4 et 2.5, les orbitales moléculaires de l'opérateur de Fock fictif, \hat{F}^{f} (colonne 2), ont des énergies et des formes éloignées du calcul de référence. L'opérateur \hat{F}^{eff} est tel que :

$$\hat{F}^{\text{eff}} = \hat{F}^{\text{f}} + \widehat{W}^{\text{EGP}} \quad (2.20)$$

En formant \hat{F}^{eff} par l'addition de \widehat{W}^{EGP} à \hat{F}^{f} , on rétablit la situation (colonne 4). \widehat{W}^{EGP} agit comme un filtre qui repositionne correctement les énergies des OM actives dans le spectre moléculaire et qui rectifie la forme de ces OM.

Dans le tableau 2.6, on remarque que les fonctions propres de l'opérateur \widehat{W}^{EGP} associées aux valeurs propres les plus négatives ressemblent aux fonctions que l'on a gardées sur la partie spectatrice. L'opérateur a des composantes de type σ qui agissent sur la paire-libre du carbone et d'autres composantes de type π qui ont un effet sur les π_{CO}^* . Ceci peut s'expliquer car agissant sur les fonctions propres de l'opérateur \hat{F}^{f} , \widehat{W}^{EGP} doit améliorer leurs formes tout en modifiant leurs énergies. Intuitivement, \widehat{W}^{EGP} soit aug-

$\widehat{W}_{\text{diag}}^{\text{EGP}}(CO\#2)$			
I	Λ_I	caractère	$ G_I\rangle$
1	-2.141	σ	
2	-1.797	π	
3			
4	-0.367	σ	
5	-0.363	π	
6			
7	-0.198	π	
8			
9	-0.157	σ	

TAB. 2.6 – Les neuf premières valeurs propres et les vecteurs propres associés de l'opérateur \widehat{W}^{EGP} du pseudogroupe $CO\#2$ sous sa forme diagonale, $\widehat{W}_{\text{diag}}^{\text{EGP}}$. L'oxygène est à gauche et le carbone à droite sur les figures du tableau.

mente les énergies des orbitales sur lesquelles il agit soit il les diminue.

A l'heure actuelle, les choix cruciaux de la base de l'opérateur et du seuil τ sont effectués de façon empirique. Dans la section suivante, nous étudions l'influence de certains paramètres sur l'opérateur pseudopotentiel dans le but d'avoir quelques pistes pour mettre en œuvre une méthode d'obtention de l'opérateur \widehat{W}^{EGP} plus systématique.

2.4.2 Implémentation de la recherche de l'opérateur

Présentation de la méthode proposée

Il existe deux étapes limitant l'obtention d'un opérateur pseudopotentiel de groupe.

1. D'abord, le choix de la base tronquée est relatif aux orbitales moléculaires de référence que l'on veut reproduire. Si la base tronquée est bien conditionnée, les pseudo-orbitales sont les plus proches possibles des orbitales moléculaires de référence à reproduire. Une méthode d'optimisation des exposants de la base réduite a été implémentée pour avoir les exposants les meilleurs pour les types de fonctions de base choisis.
2. Ensuite, la construction de l'opérateur non-local \widehat{W}^{EGP} reste une étape fastidieuse et aléatoire. Pour aider à la construction de l'opérateur, j'ai mis au point une procédure systématique d'optimisation des exposants des gaussiennes de l'opérateur.

On connaît l'opérateur de Fock \hat{F}^{tr} dans la base tronquée atomique $\{f_p\}$. Après diagonalisation, on obtient les énergies $\varepsilon_j^{\text{tr}}$ et les vecteurs propres correspondants qui sont les MVPO ψ_j . Par ailleurs, la procédure d'extraction nous donne l'opérateur \hat{F}^{eff} tel que,

$$\hat{F}^{\text{eff}} = \hat{F}^{\text{f}} + \widehat{W}^{\text{EGP}}$$

On exprime \hat{F}^{eff} dans la base $\{f_p\}$. Après diagonalisation, on obtient les énergies $\varepsilon_i^{\text{eff}}$ et les vecteurs propres associés qui sont les orbitales délocalisées ψ_i^{eff} .

L'optimisation par moindres carrés va porter sur les énergies $\varepsilon_i^{\text{eff}}$ et $\varepsilon_j^{\text{tr}}$, mais aussi sur le recouvrement entre les MVPO $|\psi_j\rangle$, et les pseudo-orbitales de valence issues de l'extraction de $\widehat{W}^{\text{EGP}} |\psi_i^{\text{eff}}\rangle$ (ou \widetilde{MVPO}) :

$$\sum_i^{n_{\text{act}}} \|\varepsilon_i^{\text{eff}} - \varepsilon_i^{\text{tr}}\|_{\text{min}}^2 \quad (2.21)$$

$$S_{ij} = \langle \psi_i^{\text{eff}} | \psi_j \rangle = \sum_p^{n_{\text{tr}}} \sum_q^{n_{\text{tr}}} C_{ip} C_{qj} \langle f_p | f_q \rangle$$

on veut

$$\sum_{\ell}^M S_{\ell\ell} \rightarrow n_{\text{act}} \quad (2.22)$$

avec n_{act} le nombre d'orbitales moléculaires que l'on a choisies de reproduire avec le pseudopotentiel, i.e. le nombre d'orbitales actives. Le système linéaire d'équations (2.16) est résolu pour le jeu d'exposants. Les valeurs de l'ajustement des énergies ne sont, en général pas du même ordre de grandeur que celles du recouvrement, nous avons donc décidé d'implémenter la possibilité de pondérer le recouvrement ou les énergies.

Application

L'opérateur $CO^{\#2}$ va me servir d'exemple pour cette étude. C'est un opérateur extrait à partir du système de référence BH_3CO . La base tronquée et les exposants des gaussiennes sur lesquelles est construit l'opérateur \widehat{W}^{EGP} sont rappelés dans tableau 2.7.

Le système linéaire d'équations 2.16 pour ce jeu d'exposants est résolu. Les graphes de la figure 2.4 illustre la méthode de l'ajustement des énergies Δ_ε et du recouvrement Δ_s . J'ai tracé les courbes représentatives de Δ_ε et $\Delta_s \times 0.1$:

1. Δ_s est la quantité à minimiser pour avoir un recouvrement maximal entre les MVPO et les \widetilde{MVPO} : $\Delta_s = n_{\text{act}} - \sum \langle MVPO | \widetilde{MVPO} \rangle$.
2. Δ_ε est la valeur de l'ajustement des énergies : $\Delta_\varepsilon = \sum \|\varepsilon^{\text{eff}} - \varepsilon^{\text{tr}}\|^2$. On cherche

aussi à minimiser cette quantité.

Les valeurs de l'ajustement des énergies sont environ dix fois celles du recouvrement, j'ai donc décidé de mettre un poids de 0.1 sur le critère Δ_s pour avoir le même ordre de grandeur pour $0.1 \times \Delta_s$ et Δ_ε . La somme $0.1 \times \Delta_s + \Delta_\varepsilon$ est également tracée sur les graphes de la figure 2.4. Les deux critères d'optimisation pris en compte varient environ de la même manière en fonction du τ . Il en va de même pour les graphes en fonction du nombre d'équations gardées mais cette visualisation exacerbe les barrières et les minima.

Les trois opérateurs $\widehat{W}_a^{\text{EGP}}(\tau = 15.0)$, $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}(\tau = 10^{-2})$ et $\widehat{W}_c^{\text{EGP}}(\tau = 5 \times 10^{-6})$ diffèrent seulement par la valeur du seuil τ . Par conséquent, le nombre de vecteurs propres $\widehat{V}p_i$ (cf. la section précédente) intervenant dans la définition de \widehat{W}^{EGP} augmente de $\widehat{W}_a^{\text{EGP}}$ à $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$ à $\widehat{W}_c^{\text{EGP}}$. Je les ai repéré sur les graphes de la figure 2.4.

$\widehat{W}_a^{\text{EGP}}$ se situe sur le premier palier minimum lorsque l'on va dans le sens du nombre d'équations gardées croissant soit un τ décroissant. L'opérateur $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$ se trouve dans la première barrière rencontrée et $\widehat{W}_c^{\text{EGP}}$ se trouve sur le palier minimum le plus large. L'opérateur donnant les meilleurs résultats est $\widehat{W}_a^{\text{EGP}}$. L'opérateur $\widehat{W}_c^{\text{EGP}}$ utilisé dans BH_3CO inverse le parapluie $-\text{BH}_3$ lors de l'optimisation de géométrie. Quant à $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$, son comportement lors de l'utilisation sur les molécules du type BX_3CO est altéré comparé

	n	l	exposants	coefficients	l	exposants	coefficients
			(a) base			(b) opérateur	
C	2	0	0.1487	1.0	0	1.5	1.0
					0	0.75	1.0
		1	0.6040	1.0	1	6.0	1.0
					1	3.0	1.0
					1	1.5	1.0
O	0	1	0.6033	1.0	1	0.75	1.0
					1	6.0	1.0
					1	3.0	1.0
					1	1.5	1.0
					1	0.75	1.0

TAB. 2.7 – (a) Description de la base tronquée du pseudocarbonyle $\text{CO}^{\#2}$. n est le nombre d'électrons sur le pseudo-atome. (b) Jeu d'exposants d'essai des gaussiennes de l'opérateur.

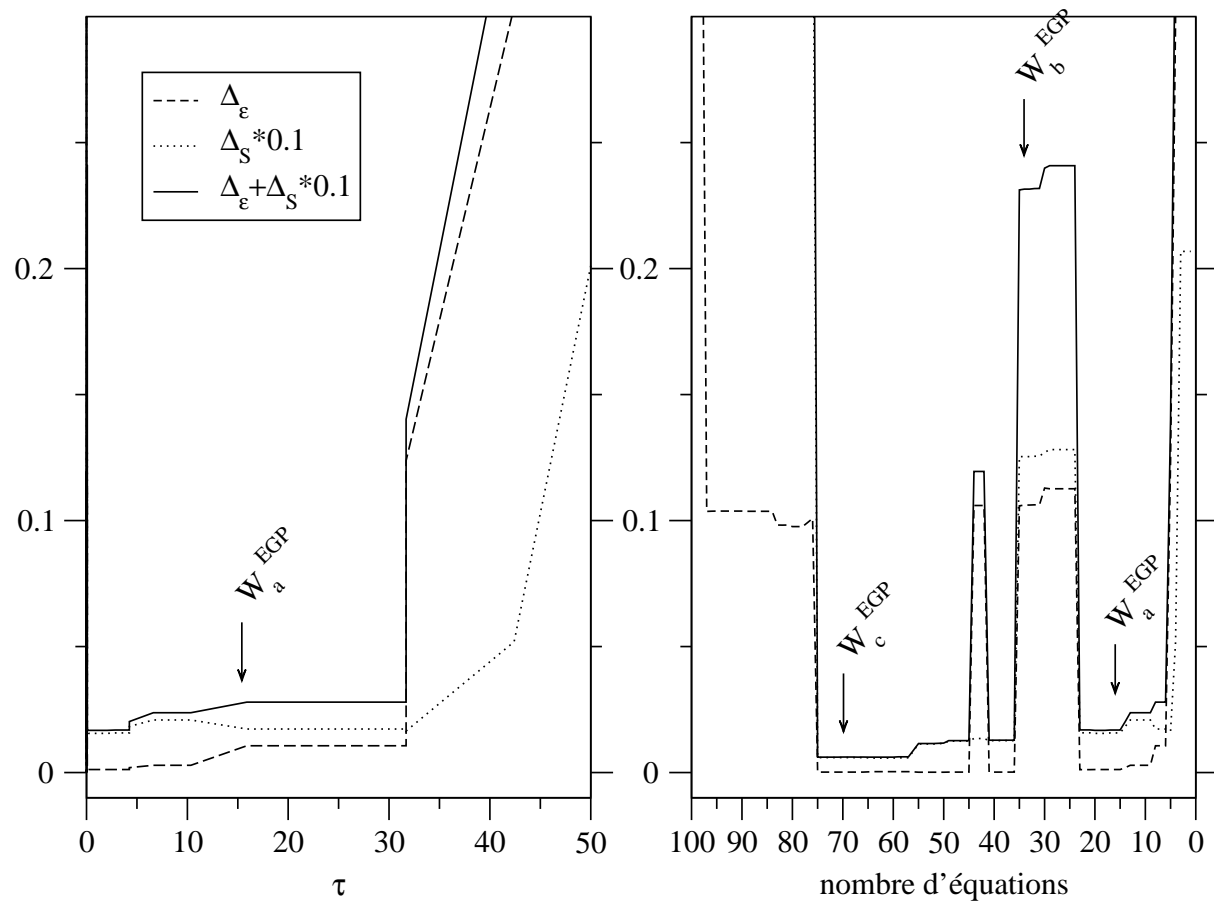


FIG. 2.4 – A gauche, les courbes $\Delta_s \times 0.1$ et Δ_ε : du recouvrement, $n_{act} - \sum \langle MVPO | \widetilde{MVPO} \rangle$ et de l'ajustement des énergies, $\sum \|\varepsilon^{eff} - \varepsilon^{tr}\|^2$ en fonction de τ . Somme de ces deux critères d'optimisation, $\Delta_s \times 0.1 + \Delta_\varepsilon$. A droite, les mêmes quantité en fonction du nombre d'équations gardées pour la résolution du système linéaire (2.16).

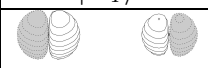

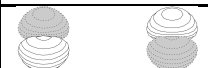



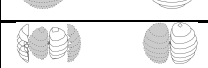

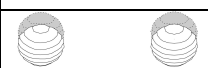



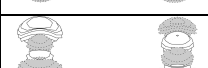


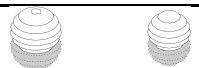


aux résultats obtenus avec $\widehat{W}_a^{\text{EGP}}$, alors que la barrière en $\Delta_\epsilon + \Delta_s \times 0.1$ qui sépare $\widehat{W}_a^{\text{EGP}}$ et $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$ n'est que de l'ordre de 0.2. D'après ces observations, on peut dire que la première fenêtre de minima s'étendant environ de 7 à 24 équations à garder concentre les opérateurs donnant les meilleurs résultats. On peut conjecturer que le palier le plus étendu nous donne des opérateurs pollués par des compensations d'erreur.

Le tableau 2.8 répertorie les neuf valeurs propres négatives prépondérantes du spectre des opérateurs $\widehat{W}_a^{\text{EGP}}$ et $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$. Cependant, si on regarde la totalité du spectre des opérateurs $\widehat{W}_a^{\text{EGP}}$ et $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$, il existe pour $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$ des valeurs propres positives du même ordre de grandeur que les valeurs négatives prépondérantes ce qui n'est pas le cas pour $\widehat{W}_a^{\text{EGP}}$. Intuitivement, on peut penser que ces contributions viennent contrecarrer l'effet des composantes négatives. Les trois valeurs propres négatives prépondérantes pour $\widehat{W}_a^{\text{EGP}}$ et $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$ correspondent à un premier vecteur propre de type σ et deux autres dégénérés de type π ce qui est conforme à notre attente (on veut reproduire : n_C et π_{CO}^*).

En comparant les résultats pour les deux valeurs de τ , 15.0 et 0.01, on voit qu'il y a davantage de dissymétrie entre les composantes sur C et O dans les vecteurs propres de l'opérateur avec un seuil τ égal à 0.01. L'opérateur $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$ est plus développé sur l'oxygène. De plus, les vecteurs propres $|G_2\rangle$ et $|G_3\rangle$ pour l'opérateur $\widehat{W}_a^{\text{EGP}}$ sont des fonctions antiliantes analogues à des π^* alors que $|G_2\rangle$ et $|G_3\rangle$ pour l'opérateur $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$ sont des fonctions liantes qui ne ressemblent pas aux π^* sur le carbonyle que l'on veut reproduire. Le tableau 2.9 montre que l'opérateur $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$ ne place pas correctement les premières virtuelles dans BH_3CO . Il inverse l'ordre entre le premier niveau σ^* et le premier niveau π^* . De plus, les énergies des pseudovirtuelles obtenues avec l'opérateur $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$ sont trop basses.

Optimisation des exposants des gaussiennes de l'opérateur

Les conditions des équations (2.21) et (2.22) permettent d'ajuster le seuil τ . Mais, je les ai également utiliser pour optimiser les exposants de la base de l'opérateur.

$\widehat{W}_a^{\text{EGP}} (\tau=15.0) \text{ CO}\#2$				$\widehat{W}_b^{\text{EGP}} (\tau=0.01)$			
I	Λ_I	caractère	$ G_I\rangle$	I	Λ_I	caractère	$ G_I\rangle$
1	-2.141	σ		1	-2.486	σ	
2	-1.797	π		2	-2.239	π	
3				3			
4	-0.367	σ		4	-0.551	σ	
5	-0.363	π		5	-0.443	π	
6				6			
7	-0.198	π		7	-0.389	σ	
8				8	-0.274	π	
9	-0.157	σ		9			

TAB. 2.8 – Les neuf premières valeurs propres et les vecteurs propres associés de l'opérateur EGP sous sa forme diagonale, $\widehat{W}_{\text{diag}}^{\text{EGP}}$. A gauche, $\tau=15.0$ soit 8 équations gardées parmi 351 ; à droite, $\tau=0.01$ soit 35 équations gardées. L'oxygène est à gauche et le carbone à droite sur les figures du tableau.

type	BH ₃ CO	$\widehat{W}_a^{\text{EGP}}$	type	$\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$
σ^*	0.271	0.135	π^*	0.118
...			σ^*	-0.182
π^*	0.09	0.124	π	-0.448
π	-0.467	-0.506	σ	-0.500
σ	-0.563	-0.603	π	-0.837
π	-0.708		σ	
σ	-0.799		σ	
σ	-0.896	-0.887	σ	
σ	-1.633		σ	

TAB. 2.9 – Spectre énergétique de BH₃CO en hartrees. La première colonne donne les énergies de OM issues du calcul de référence (HF/SDDALL). La deuxième et la troisième colonne donne les énergies des OM issues du calcul de test des opérateurs $\widehat{W}_a^{\text{EGP}}$ et $\widehat{W}_b^{\text{EGP}}$ respectivement.

1. τ est choisi de façon à éliminer les redondances dues aux dépendances linéaires provenant de la résolution du système linéaire 2.16 ;
2. les exposants de la base de l'opérateur sont choisis en progression géométrique par symétrie et par atome. Par conséquent, on optimise le premier exposant de chaque couche et le coefficient de proportionnalité relatif à chacune des couches. En outre, on applique la contrainte suivante :

$$\eta < \text{exposant} < 10.0$$

où η est une variable à déterminer. η permet d'adapter la portée dans l'espace de l'opérateur. L'opérateur agit sur les électrons de notre pseudogroupe, il ne doit en aucun cas affecter la partie active, et donc être à courte portée. Notons qu'il est primordial de soigner l'étape de la détermination de la base tronquée car les exposants de l'opérateur sont définis à partir les MVPO.

Par suite, on optimise les exposants α_i et les coefficients de proportionnalité γ_i grâce aux conditions des équations (2.21) et (2.22).

Application

Les exposants des gaussiennes de l'opérateur du pseudopotentiel $CO\#^2$ ont été optimisés avec pour seul critère l'ajustement des énergies. Le pseudopotentiel obtenu est noté $CO\#^{opt}$. Les caractéristiques de l'opérateur \widehat{W}_{opt}^{EGP} issues de cette optimisation sont :

1. $\tau = 0.443614286$

	C : <i>s</i>	2.522	O : <i>p</i>	2.774
		2.292		1.587
2. les exposants des gaussiennes de l'opérateur :	<i>p</i>	2.989		0.908
		1.529		0.520
		0.782		
		0.400		

OM	CO	$CO^{\#opt}$	$CO^{\#2}$
π^*	0.160	0.211	0.209
	0.160	0.211	0.209
paire libre sur C, et σ	-0.547	-0.518	-0.673
π	-0.643		
	-0.643		
paire libre sur O, et σ	-0.800		
σ	-1.537		

TAB. 2.10 – Energies, en hartrees, des orbitales du CO isolé, $CO^{\#2}$ est le pseudocarbonyle.

CO isolé Avec l'EGP $CO^{\#opt}$, les orbitales π^* du carbonyle isolé sont plus surestimées qu'avec l'EGP $CO^{\#2}$. Cependant, la paire libre sur le carbone est, avec $CO^{\#opt}$, à une énergie plus proche du calcul de référence (cf. Tab. 2.10). De plus, on obtient une charge sur le carbone bien meilleure qu'avec l'EGP $CO^{\#2}$ (cf. Tab. 2.11).

BX₃CO Lorsque l'on utilise ce nouvel opérateur, \widehat{W}_{opt}^{EGP} , dans la molécule de BH₃CO. Les résultats s'avèrent meilleurs pour les transferts de charge (cf. Tab. 2.13). Par exemple, l'oxygène avec $CO^{\#2}$ est trop électroniquement peuplé alors que le carbone est trop dépeuplé, en utilisant $CO^{\#opt}$, ces tendances sont rétablies à des valeurs plus proches

charge	CO	$CO^{\#opt}$	$CO^{\#2}$
C	+0.093	+0.052	+0.649

TAB. 2.11 – Charge sur le carbone pour le CO, la distance C-O est ici de 1.112 Å.

	$\text{BH}_3\text{CO}^{\#2}$	$\text{BH}_3\text{CO}^{\#opt}$	BH_3CO
BC*	1.540	1.540	1.540
BH	1.212	1.231	1.207
HBH	119.2	115.0	114.1

TAB. 2.12 – Géométries optimisées pour BH_3CO . Les distances sont en Å, les angles et les angles dièdre en degrés. Les paramètres marqués par * sont gelés durant l’optimisation de géométrie.

transfert de charge	C	O	B	H
$\text{BH}_3\text{CO}^{\#2}$	+0.452	-0.561	+0.253	-0.048
	-0.109		+0.109	
$\text{BH}_3\text{CO}^{\#opt}$	+0.132	-0.098	+0.152	-0.062
	+0.034		-0.034	
référence	+0.308	-0.161	+0.182	-0.110
	+0.147		-0.148	

TAB. 2.13 – Transferts de charge pour BH_3CO .

du calcul de référence. Le transfert de charge total sur le carbonyle est mieux restitué avec $\text{CO}^{\#opt}$. Dans $\text{BH}_3\text{CO}^{\#2}$, le carbonyle est trop électroniquement pourvu et sa charge globale est négative alors que dans le calcul de référence et avec $\text{CO}^{\#opt}$ cette charge est positive. Les performances des deux opérateurs sont comparables quant aux paramètres géométriques (cf. Tab. 2.12).

	$\text{BF}_3\text{CO}^{\#2}$	$\text{BF}_3\text{CO}^{\#opt}$	BF_3CO
BC*	2.886	2.886	2.886
BF	1.300	1.304	1.334
FBF	120.0	119.74	119.96

TAB. 2.14 – Géométries optimisées pour BF_3CO . Les distances sont en Å, les angles et les angles dièdre en degrés. Les paramètres marqués par * sont gelés durant l’optimisation de géométrie.

Pour BF_3CO , on peut faire les mêmes observations (cf. Tab. 2.15 et 2.14).

Ni(CO)₄ en TDDFT Les énergies des premiers singulets en TDDFT sont plus proches du calcul tous électrons avec le pseudopotentiel $\text{CO}^{\#opt}$ qu’avec $\text{CO}^{\#2}$ (cf. Tab. 2.16). Ce-

transfert de charge	C	O	B	F
$\text{BF}_3\text{CO}^{\#2}$	+0.639	-0.634	+0.649	-0.218
	-0.005		+0.005	
$\text{BF}_3\text{CO}^{\#opt}$	+0.103	-0.051	+0.662	-0.238
	+0.052		-0.052	
référence	+0.224	-0.212	+1.154	-0.389
	+0.012		-0.012	

 TAB. 2.15 – Transferts de charge pour BF_3CO .

	réf. [146]	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Ni}(\text{CO}^{\#2})_4$	$\text{Ni}(\text{CO}^{\#opt})_4$
a^1T_1	4.36 eV	4.32	4.07	4.23
a^1E	4.60	4.54	4.38	4.66
b^1T_1	4.62	4.57	4.84	4.56
a^1T_2	4.70	4.65	4.59	4.51
b^1T_2	4.82	4.78	4.93	4.75

 TAB. 2.16 – Les premiers états singulets en TDDFT sur $\text{Ni}(\text{CO})_4$, la fonctionnelle utilisée est la fonctionnelle LDA. Les énergies sont données en électrons-volts (eV). La colonne tous électrons constitue la référence de notre travail, les conditions (bases, ECP) de ce calcul sont différentes des calculs réf. [146].

pendant alors que $\text{CO}^{\#2}$ intervient les états a^1T_2 et b^1T_1 , le pseudocarbonyle $\text{CO}^{\#opt}$ intervient les états a^1T_2 et a^1E . Les erreurs relatives des résultats obtenus avec le pseudocarbonyle sur les états excités de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ne sont pas supérieures à 3% en utilisant $\text{CO}^{\#opt}$ alors qu'en utilisant $\text{CO}^{\#2}$, les erreurs relatives peuvent aller jusqu'à 6%.

Conclusion

Ajoutons qu'à l'heure actuelle, la distance entre l'EGP et la partie active est gelée lors des optimisations de géométrie. Les distances EGP/partie active sont choisies en se référant à des données expérimentales connues (des structures cristallographiques par exemple) ou à des calculs théoriques antérieurs. L'introduction d'un terme répulsif pour rendre compte des interactions entre l'EGP et son premier voisin appartenant à la partie active devrait corriger cet inconvénient.

2.5 Modélisation du ligand carbonyle par la méthode EGP

Avant de joindre un article (Bessac F.; Alary, F.; Poteau, R.; Heully, J.-L.; Daudey, J.-P. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9393.), paru sur le sujet de la modélisation du ligand carbonyle par un EGP, je vais introduire en quelques mots les principaux résultats.

2.5.1 Absorption du carbonyle sur une surface métallique

M. Nyberg a étudié dans sa thèse [143] l'adsorption du carbonyle sur des surfaces métalliques. Les interactions π entre le carbonyle et le métal sont expliquées en développant un modèle à trois orbitales. On considère les orbitales $2\pi^*$ et 1π doublement dégénérées du carbonyle, les orbitales doublement dégénérées ($3d_{xy}$, $3d_{yz}$) du métal. En formant des combinaisons linéaires de ces orbitales, on obtient trois nouvelles orbitales (cf. Annexes Fig. 2.6). L'orbitale 1π est une orbitale liante qui se caractérise par un recouvrement non nul entre le carbone et le métal. L'orbitale 2π est non-liante entre le carbone et le métal. Elle n'a pas de caractère $2p$ sur le carbone mais elle possède un fort caractère d_π du métal. L'oxygène porte une contribution $2p$. Plus haut en énergie, on trouve une orbitale antiliante avec un caractère $2\pi^*$ dominant. Le modèle à trois orbitales explique le caractère "paire-libre" sur l'oxygène dans la 2π . Pour ce qui concerne la symétrie σ , la théorie des orbitales frontières prédit une donation de charges de la HOMO (5σ) du carbonyle au métal (d_σ). Les orbitales en interaction prises en considération sont les 4σ , 5σ et 6σ du carbonyle et une d_σ du métal. Les contributions les plus grandes à la structure électronique viennent de l'interaction entre la 4σ , la 5σ et la d_σ du métal (cf. Annexes Fig. 2.6).

La confirmation expérimentale de telles interactions a été apportée par M. Nyberg grâce à la confrontation de travaux théoriques et de résultats de spectroscopie d'émission

de rayons X (XES). Les calculs théoriques de spectres XES du carbonyle :

- en phase gazeuse,
- sur une surface de nickel,
- dans des complexes métalliques,
- et coordonné à l'hème de l'hémoglobine

ont prouvé que le comportement des électrons π du CO en interaction avec des métaux était quasi identique dans les différentes situations étudiées. Ainsi, les interactions M-CO sont correctement décrites par un modèle à trois orbitales.

Discussion

A l'aide des EGP, on réduit le carbonyle à un pseudosystème à deux électrons capable d'être σ -donneur et π -accepteur. La tâche est difficile du fait du rapport de force équilibré entre les deux effets. Pour décrire au mieux ces effets, j'ai pris en compte les occupées et les virtuelles. En outre, dans le modèle d'interaction orbitalaire à trois fragments de la figure 2.6(b) (cf. Annexes), l'orbitale 2π la plus haute occupée est non-liante, et ne présente pas de caractère $2\pi^*\text{CO}$ dominant. Cette orbitale est à comparer avec le modèle d'interaction en orbitales frontières de la figure 2.6(a) (cf. Annexes). Le pseudocarbonyle est élaboré de façon à pouvoir ajuster la paire-libre sur le carbone et les premières virtuelles π^* . L'opérateur EGP devrait donc avoir la capacité de rendre-compte de cette orbitale non-liante. L'opérateur EGP est-il capable de remplir cette fonction ? Sinon, quelle est l'influence de la mauvaise reproduction de cet effet orbitalaire sur les propriétés de l'état fondamental et sur celles des états excités ?

Soulignons, enfin, que le carbonyle n'est pas strictement un groupe spectateur dans les complexes des métaux de transition. Le problème à traiter est à la limite de validité de la méthode des pseudopotentiels de groupe.

2.5.2 Densité électronique

Les courbes d'isodensité électronique du tableau 2.17 (cf. Annexes), ont été calculées à partir des orbitales moléculaires Kohn-Sham (LDA) données aux figures 2.7 et 2.8 (cf. Annexes). Les calculs ont été faits en symétrie T_d . Dans ce groupe, les interactions de types σ et π sont couplées. Cependant, sur le tableau 2.17 (cf. Annexes) :

- les graphes notés σ rendent compte de la densité issue des quatre dernières orbitales " σ_{MC} " occupées. Les orbitales " σ_{MC} " sont la dernière A_1 occupée et les trois OM dégénérées de l'avant dernière couche T_2 occupée.
- les graphes notés π rendent compte de la densité issue des cinq dernières orbitales " π " occupées. Les orbitales " π " sont celles de la dernière couche E occupée et de la dernière couche T_2 occupée.

Par l'analyse, des figures 2.7 et 2.8 (cf. Annexes), mais surtout de la densité de le tableau 2.17 (cf. Annexes), on voit que notre pseudocarbonyle répond à proximité d'un métal dans un schéma à deux orbitales (cf. Annexes Fig. 2.6) alors que les orbitales de référence montrent une réponse des carbonyles réels selon un schéma d'interaction à trois fragments. Le modèle DCD n'est pas suffisant pour expliquer l'orbitale non-liante 2π de la figure 2.6(b) (en haut) (cf. Annexes).

Sur le tableau 2.17 (cf. Annexes), la densité σ sur le nickel est bien reproduite par l'EGP. Avec $CO^{\#1}$, la liaison Ni-C concentre la plupart de la densité électronique alors que le calcul de référence montre que la densité des électrons se localise à la fois sur la liaison Ni-C, la liaison C-O et la paire-libre de l'oxygène. La densité π dans le calcul de référence est faible sur le carbone et plus développée sur l'oxygène comme dans le modèle d'interaction à trois fragments.

Le calcul avec $CO^{\#1}$ permet de reproduire la densité sur le nickel alors qu'il exacerbe la densité sur le carbone. Mon pseudocarbonyle se comporte dans un schéma d'interaction à deux fragments. En incluant les orbitales occupées 1π (cf. Fig. 2.3) dans les MVPO,

ce comportement devrait être corrigé. Le pseudocarbonyle devrait alors interagir selon le modèle à trois fragments. Malheureusement, inclure les orbitales occupées 1π équivaut à reproduire la plus grande part du carbonyle ce qui n'est pas mon but. En fait, les choix initiaux de la base tronquée, du nombre d'électrons, des MVPO imposent que le pseudocarbonyle $CO^{\#1}$ interagisse dans un modèle DCD.

La troisième colonne du tableau 2.17 (cf. Annexes) présente les densités électroniques σ_{MC} et π du système $Ni(CO_3^{\#1})(CO)$. La densité sur le nickel est comparable au calcul de référence. Il est très intéressant de constater que la substitution de trois carbonyles par des $CO^{\#1}$ n'altère pas le comportement de la densité sur le vrai carbonyle.

2.5.3 Etats excités

Les états excités de $Ni(CO)_4$ ont été calculés en TDDFT avec la fonctionnelle LDA (GAUSSIAN 98) et en CASSCF/CASPT2 (MOLCAS 5). En TDDFT, pour $Ni(CO^{\#1})_4$, la LUMO n'est pas comme dans le calcul de référence une orbitale triplement dégénérée de symétrie T_2 . On obtient une LUMO de symétrie A_1 donnée à la figure 2.5 (omise à la figure 2.8 en Annexes). Dans le tableau 2.18 (cf. Annexes), outre les états construits sur

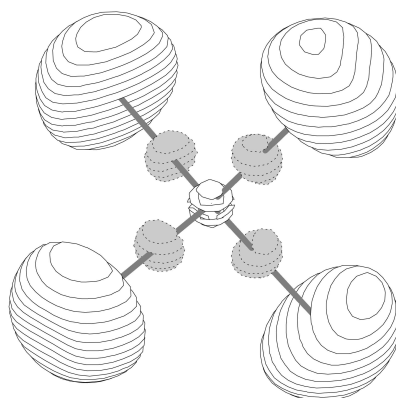


FIG. 2.5 – $Ni(CO^{\#1})_4$: LUMO dénuée de sens physique. Elle appartient à la représentation irréductible A_1 en T_d .

cette LUMO dénuée de sens physique, les états excités de $Ni(CO)_4$ sont bien reproduits

lorsque l'on remplace les CO par $CO^{\#1}$. Le pseudocarbonyle $CO^{\#3}$ a été extrait après $CO^{\#1}$ pour palier le problème de cette LUMO dénuée de sens physique. Les résultats obtenus sont qualitativement similaire à ceux obtenus avec $CO^{\#1}$ mais on a éliminé le problème de la LUMO.

Lorsque l'on visualise les composantes de l'opérateur \widehat{W}^{EGP} correspondant à $CO^{\#1}$ (cf. sous-section 2.4.1), on voit que la composante prépondérante de cet opérateur est une composante de type σ . Cette composante influence la paire-libre n_c mais aussi les σ^* virtuelles du pseudocarbonyle. Ces virtuelles σ^* polluent le spectre de $Ni(CO^{\#1})_4$ en générant la LUMO de la figure 2.5.

Le tableau 2.19 (cf. Annexes) donne les résultats de l'étude des états excités du $Ni(CO)_4$ par les méthodes CASSCF et CASPT2. Dans ces études, la LUMO non-physique n'a pas posé de problème. En effet, je l'ai éliminée de fait en choisissant les orbitales de mon espace CASSCF. Les résultats sont discutés dans l'article. En résumé, l'utilisation de pseudopotentiels de cœur différents introduit une erreur d'environ 0.2 eV sur les énergies d'excitation du $Ni(CO)_4$. La précision du calcul avec EGP par rapport au calcul de référence et de cet ordre. Les résultats avec les pseudocarbonyles sont donc bons. La difficulté dans les calculs de CASSCF et CASPT2 est d'ordre technique : réaliser un CASSCF identique à celui de Pierloot *et al.* [147] auquel on veut se comparer. En effet, la symétrie T_d n'étant pas implémentée dans MOLCAS, les calculs ont été faits en D_{2d} mais pour prévenir les mélanges d'OM appartenant à des représentations irréductibles différentes en T_d , les calculs ont été faits avec des contraintes de symétrie. J'ai ainsi simulé un calcul en T_d .

2.5.4 Conclusion

L'utilisation des pseudopotentiels de groupe $CO^{\#i}$ pour optimiser la structure des molécules s'est avérée efficace. La qualité des calculs a été éprouvée sur des cas très divers :

liaison donneur-accepteur BH_3CO , BF_3CO , liaison métal-carbonyle dans un complexe où il existe des phénomènes de retrodonation compétitive pour les ligands en trans les uns des autres $\text{Co}(\text{PH}_3)_2\text{H}(\text{CO})$. En travaillant sur les molécules de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Ni}(\text{CO})_4$, j'ai également montré que l'emploi de plusieurs $\text{CO}^{\#i}$ donne de bons résultats. Les problèmes rencontrés lors de l'étude des états excités de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ en TDDFT incitent à la vigilance lors de l'extraction d'un pseudogroupe. La visualisation des composantes principales des opérateurs d'un pseudogroupe fournit des informations importantes qui peuvent nous aider à construire des pseudogroupes plus performants. Dans notre étude, elle a permis de comprendre l'apparition dans le spectre de $\text{Ni}(\text{CO}^{\#1})_4$ de la LUMO dénuée de sens physique. Dans le cadre méthodologique, elle peut donc permettre de comprendre la signification des solutions possibles (seule la valeur de τ diffère entre ces solutions) et d'identifier les solutions physiques au problème. Modéliser le carbonyle par un EGP était un challenge pour la méthode. Les performances obtenues sont concluantes, les difficultés rencontrées ont été constructives. Ainsi, modéliser d'autres groupes aux propriétés π -acceptrices semble être accessible aux EGP : les ligands phosphines très importants en chimie organométallique par exemple.

Enfin, il est important de noter que le temps de calcul en TDDFT des états excités de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ a été divisé par sept en utilisant le pseudopotentiel $\text{CO}^{\#1}$ par rapport au calcul sans EGP.

2.6 Annexes du chapitre 2

2.6.1 Modèles de liaison de Ni-CO

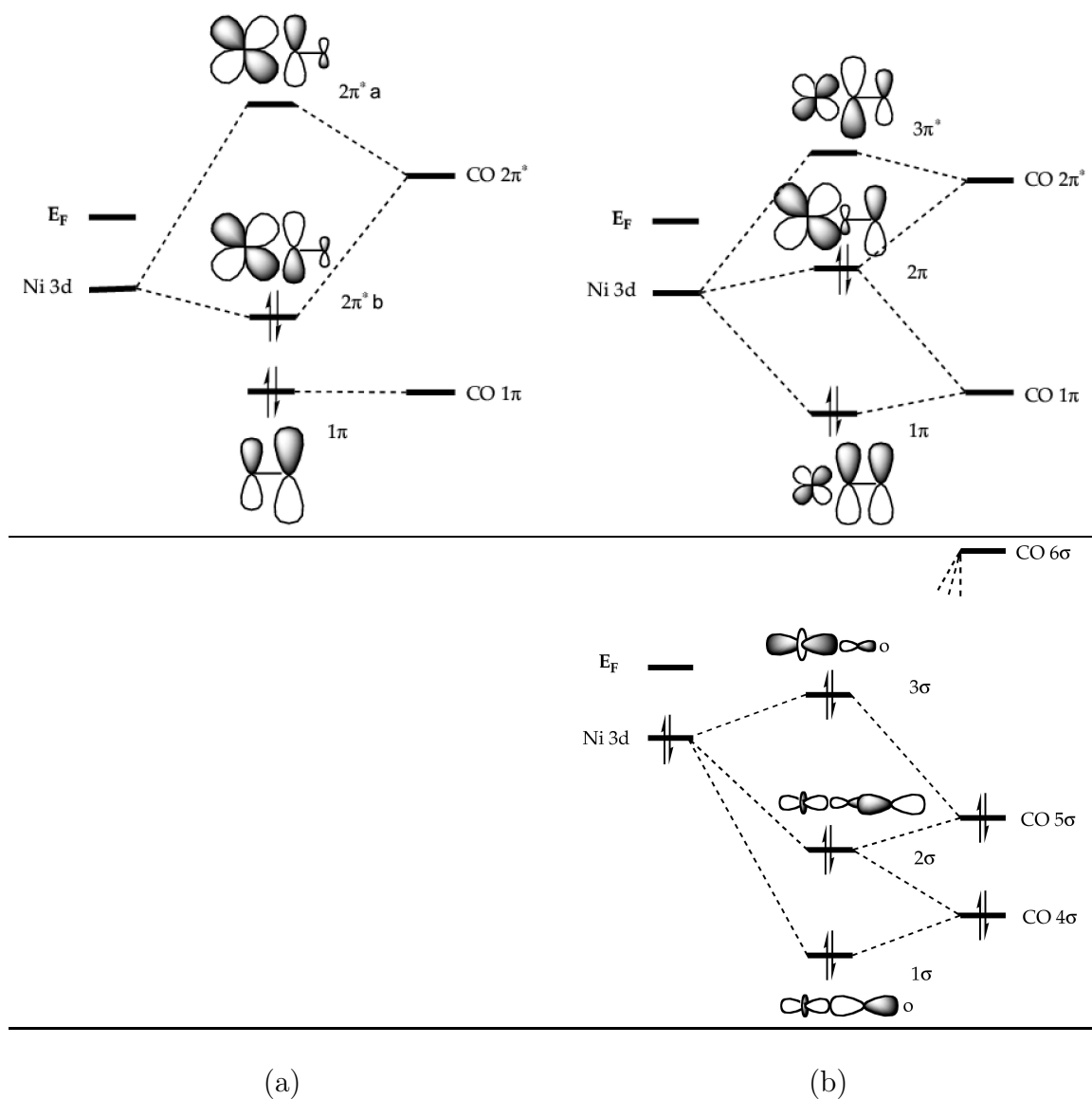
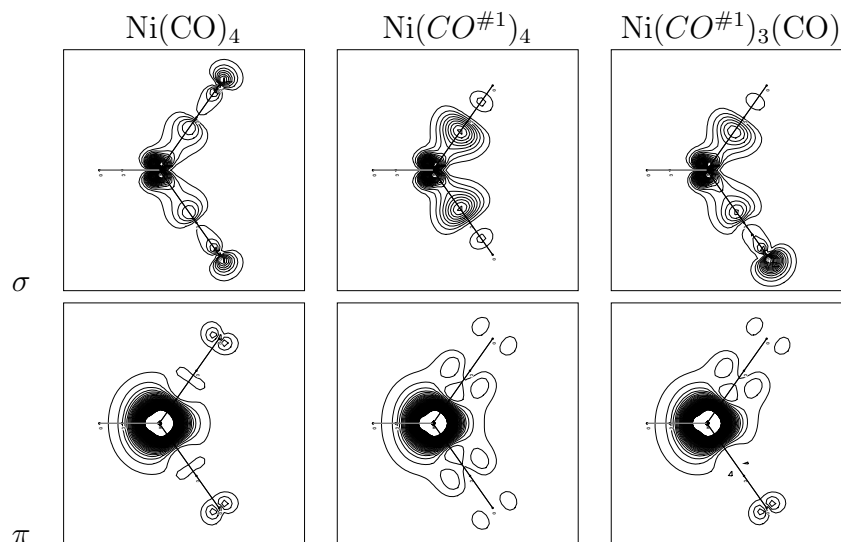


FIG. 2.6 – Illustration du modèle de liaison de Ni-CO : (a) système π , modèle d'interaction à deux fragments; (b) système π et système σ , modèle d'interaction à trois fragments (d'après Nyberg [143]). E_F matérialise le niveau de Fermi.

2.6.2 Densité électronique



TAB. 2.17 – Dans un plan défini par l'atome de nickel et deux carbonyles, densité électronique calculée à partir des orbitales Kohn-Sham de $\text{Ni}(\text{CO})_4$. (σ) On a peuplé les quatre dernières orbitales σ_{MC} occupées; (π) On a peuplé les cinq dernières orbitales π occupées. Sur les figures donnant les résultats pour $\text{Ni}(\text{CO}\#1)_3(\text{CO})$, le pseudocarbonyle est en haut et le vrai carbonyle en bas. La fonctionnelle utilisée est la fonctionnelle LDA. Dans les calculs, tous les atomes, exceptés ceux des EGP, portent une base et un pseudopotential atomique de Stuttgart.

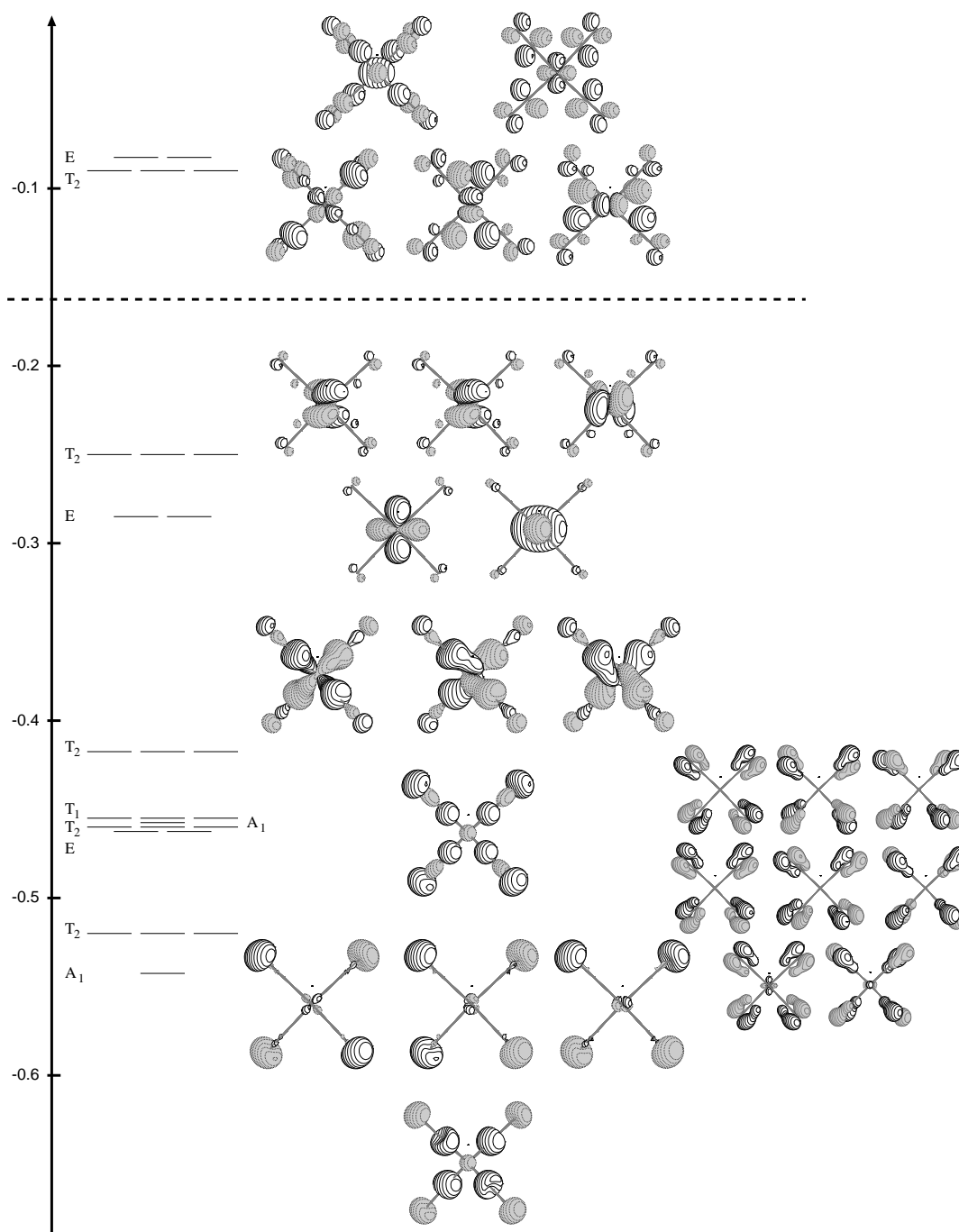


FIG. 2.7 – Diagramme orbitalaire du Ni(CO)₄, orbitales Kohn-Sham. L'axe des énergies est gradué en hartrees. Le trait horizontal en pointillés représente la séparation occupées/virtuelles.

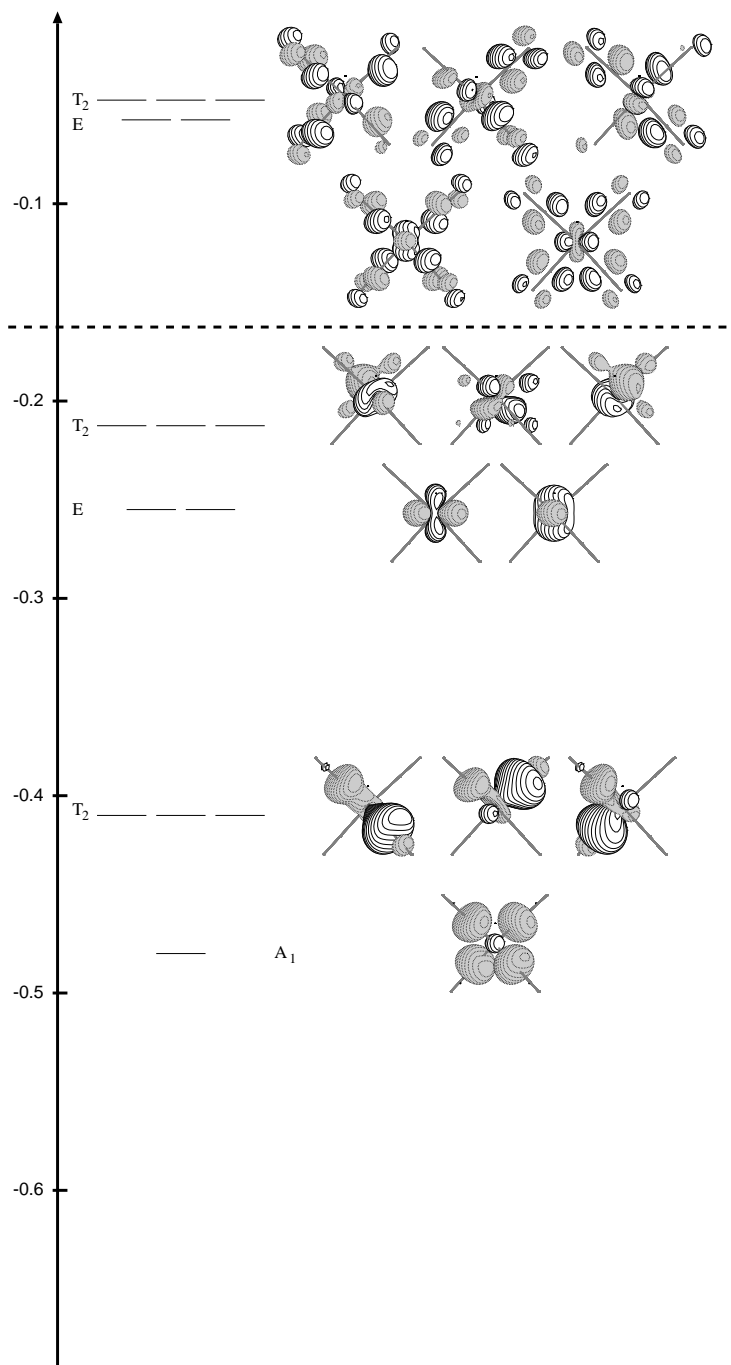


FIG. 2.8 – Diagramme orbitalaire du $\text{Ni}(\text{CO}^{\#1})_4$, orbitales Kohn-Sham. L'axe des énergies est gradué en hartrees. Les conventions de dessin des orbitales sont légèrement différentes entre ce diagramme et le diagramme 2.7. Il est à noter que le pseudopotentiel $\text{CO}^{\#1}$ a inversé l'ordre des virtuelles de symétrie T_2 et E . Le trait horizontal en pointillés représente la séparation occupées/virtuelles.

2.6.3 États excités

	Etats	a^1T_1	a^1E	b^1T_1	a^1T_2	b^1T_2	α^1T_2	α^1E
exp. ^a	T_e	-	-	-	4.6 ± 0.46	5.4 ± 0.54	-	-
Th. ^b	Caractère	-	-	-	56% $t_2 \rightarrow t_2$ 35% $t_2 \rightarrow e$	49% $t_2 \rightarrow e$ 23% $t_2 \rightarrow t_2$	-	-
	T_e	4.36	4.60	4.62	4.70 (0.006)	4.82 (0.099)	-	-
CO	Caractère	89% $t_2 \rightarrow t_2$	100% $t_2 \rightarrow t_2$	100% $t_2 \rightarrow e$	61% $t_2 \rightarrow t_2$ 39% $t_2 \rightarrow t_1$	45% $t_2 \rightarrow e$ 28% $t_2 \rightarrow t_1$ 27% $t_2 \rightarrow t_2$	-	-
	T_e	4.32	4.55	4.57	4.65	4.79	-	-
$CO\#1$	Caractère	72% $t_2 \rightarrow t_2$	84% $t_2 \rightarrow t_2$	69% $t_2 \rightarrow e$ 31% $t_2 \rightarrow t_2$	74% $t_2 \rightarrow t_2$	88% $t_2 \rightarrow e$	-	-
	T_e	4.30	4.48	4.38	4.55	4.67	<i>3.25</i>	<i>4.42</i>
$CO\#3$	T_e	4.20	4.52	4.34	4.48	4.86	-	-

TAB. 2.18 – Energies des premières excitations singulets en TD-LDA de for $Ni(CO)_4$, $Ni(CO\#1)_4$ et $Ni(CO\#3)_4$, en electron-volt (eV), les caractères des transitions de $Ni(CO\#3)_4$ sont similaires à ceux de $Ni(CO\#1)_4$. Dans les deux dernières colonnes en italiques, les états excités sont construits sur la HOMO non-physique de $Ni(CO\#1)_4$. Les forces d'oscillateur sont indiquées entre parenthèses.

^aExpérience en phase gazeuse, Réf. [151]

^bDonnées de la Réf. [146]

Etats		a ¹ T ₁	a ¹ A ₁	a ¹ T ₂
CO	exp. ^a	-	-	4.6 ±0.46
	EOM-CCSD ^b	4.61	5.45	4.93
	STEOM-CCSD ^c	4.29	5.07	4.60 (0.0042)
	Ext-STEOM ^d	3.92	4.75	4.24
	CASSCF ^e	7.15	9.12	7.49 (0.29)
	CASPT2 ^f	4.46	4.37	4.76 (0.29)
	CASPT2(c-v) ^g	4.04	3.72	4.34 (0.29)
	SAC-CI ^h	4.53	5.41	4.79 (0.0023)
TD-LDA ⁱ	4.36	-	4.70 (0.006)	
CO#1	CASSCF	4.58	5.07	5.20 (0.0914)
	CASPT2	4.23	4.24	4.71 (0.0914)

TAB. 2.19 – Energies des premières excitations singulets de Ni(CO)₄ : résultats de différentes méthodes et énergies des premières excitations singulets en CASSCF et CASPT2 de Ni(CO#1)₄, en electron-volt (eV). Les forces d results for various methods et first low-lying singlet excitation energies in CASSCF et CASPT2 for Ni(CO#1)₄, in electron-volt (eV). Les forces d'oscillateur sont indiquées entre parenthèses.

^aExpérience en phase gazeuse, Réf. [151]

^b*ab initio* données des Réfs. [148] et [149]

^c*ab initio* données des Réfs. [148] et [149]

^d*ab initio* données des Réfs. [148] et [149]

^e*ab initio* donnée de la Réf. [147]

^f*ab initio* donnée de la Réf. [147]

^g*ab initio* donnée de la Réf. [147]

^h*ab initio* donnée de la Réf. [150]

ⁱDonnées de [146]

2.6.4 Article – Bessac *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 9393.*J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 9393–9402

9393

Modeling a Carbonyl Group Taking into Account Back-Donation Effects through the Effective Group Potential Method**Fabienne Bessac, Fabienne Alary,* Romuald Poteau, Jean-Louis Heully, and Jean-Pierre Daudey***Laboratoire de Physique Quantique, UMR 5626 du CNRS, IRSAMC, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F31062 Toulouse Cedex, France**Received: April 16, 2003; In Final Form: August 1, 2003*

Quantum chemical calculations have been carried out at different levels of theory in order to verify the validity of an effective group pseudopotential (EGP) for carbonyl. Carbonyl potential groups are designed to reproduce the nature of the bonding between the carbonyl group and transition metal elements. This work is a part of a series of articles which investigate different bonding situations (Alary, F.; Poteau, R.; Heully, J.-L.; Barthelat, J.-C.; Daudey, J.-P. *Theor. Chem. Acc.* 2000, 104, 174–178; Poteau, R.; Ortega, I.; Alary, F.; Solis, A. R.; Barthelat, J.-C.; Daudey, J.-P. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 198–205; Poteau, R.; Alary, F.; Makarim, H. A. E.; Heully, J.-L.; Barthelat, J.-C.; Daudey, J.-P. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 206–214; Alary, F.; Heully, J.-L.; Poteau, R.; Maron, L.; Trinquier, G.; Daudey, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 11051–11061). The present contribution is the first attempt at modeling a chemical group involved in a donation–back-donation bond. Three pseudocarbonyl groups, extracted from different systems, are discussed here; two are produced from the isolated carbonyl molecule and the other from BH_3CO . Two uses are considered here. The transferability of such groups has to be proven by the reproduction of electronic and geometrical parameters of various molecules of interest: BF_3CO , $\text{Co}(\text{PH}_3)_2\text{HCO}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, or $\text{Fe}(\text{CO})_5$ is a preliminary efficient test. The third of the aforementioned molecules, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, is further investigated. The EGP approach is questioned here when faced with the problem of excited state determination using several calculation methods: CASSCF/CASPT2 and TDDFT (TD-LDA).

I. Introduction

The spatial separability of certain functional groups in molecules allows us to divide chemical systems into subsystems, namely, active parts and inactive or spectator parts. According to the effective group pseudopotential (EGP) methodology, spectator groups can be replaced by a reduced pseudogroup. Modeling a carbonyl with the EGP method means first that it is replaced by a fictitious system, that is, a reduced number of nuclei and electrons and a truncated basis set, and second that the EGP operator spread out on the fictitious system restores the effect of a real carbonyl group. Just as the core pseudopotential method (ECP) implies spatial and energetic separabilities between the electrons included in the core pseudopotential and the other electrons of the atom, the group pseudopotential method depends on the spatial separability between the electrons contained in the group pseudopotential and the other electrons of the molecule. We have previously described the results of our investigations of different bonding situations.^{1–4} Our purpose here is to model a carbonyl group with an EGP, but extracting a pseudocarbonyl is a challenge for our method. Indeed repolarization effects and metal–ligand donor–acceptor phenomena occurred frequently when dealing with transition metal (TM) complexes containing CO ligands. Thus, the carbonyl is not exactly a spectator group within TM complexes, because the spatial separability for carbonyl is not exactly fulfilled. Nevertheless, designing a pseudocarbonyl is interesting for two main reasons. First, even if the carbonyl is intrinsically not a

bulky ligand, most of the time several of them are part of a single organometallic complexes such as in $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Second, until now all groups already modeled by EGPs interacted by their occupied orbitals such as NH_3 or Cp (cyclopentadienyl). Moreover, NH_3 interacts via its σ lone pair only and Cp via a π system only. In contrast, the carbonyl binds because of its last occupied molecular orbital (MO), which is the n_c lone pair and its lowest virtual π shell.

The carbonyl ligand is unsaturated by virtue of the C–O multiple bond. Its ability to accept metal d_π electrons by back-bonding makes it a powerful π acceptor ligand. Therefore, CO is an excellent ligand for stabilizing electron-rich low-valent metal centers such as Mn, Cr, Fe, Ni, and so forth. As a consequence, the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the carbonyl is the carbon σ lone pair, and the virtual π^* orbitals are more strongly developed on the carbon atom (see Figure 1). Because the oxygen is more electronegative than the carbon, its atomic orbitals (AO) are lower in energy than those of the carbon. In organometallic molecules, the frontier orbitals of the metal and the ligand generally dominate the bonding; thus, the TM is bonded to the carbonyl through the carbon. The bond between the carbonyl and the metal to form TM complexes mainly involves the carbon lone pair 5σ and the $2\pi^*$ degenerate orbitals of the carbonyl. However, bonding in metal–CO adducts like carbon monoxide complexes of Cp_2M (M = Ca, Eu, or Yb) which is of current theoretical interest exhibits bonding by the oxygen atom.⁵

The most common bonding model (see Figure 2) describes the TM–CO bond within the frontier orbital theory, implying

* Corresponding author. Fax: (33) 561556065. E-mail: fabienne.alary@irsamc.ups-tlse.fr.

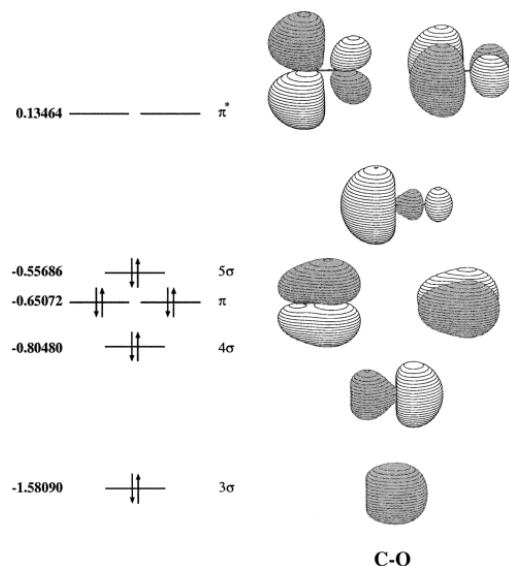


Figure 1. MO diagram of the carbonyl ligand; on the left, the orbital Hartree–Fock energies are shown in hartrees (Stuttgart ECP and basis sets for O and C).

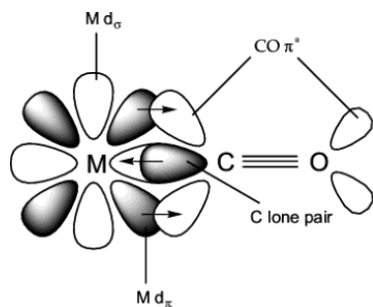


Figure 2. MO diagram representing CO π bonding.

a donation from the carbonyl 5σ orbital to the empty metal atomic orbitals of σ symmetry and a back-donation into the carbonyl $2\pi^*$ orbitals from the occupied π -type d orbitals of the metal. When donation and back-donation concepts are included, the model is known as the Dewar–Chatt–Duncanson (DCD) model^{6,7} in inorganic chemistry and the Blyholder model⁸ in the area of adsorption of ligands on metallic surfaces.

Using the Energy Transition State (ETS)⁹ analysis of iron pentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Uddin and Frenking¹⁰ were able to get insight into the strength of the carbonyl ligand as a π acceptor. In such an analysis, the percentage contribution of the total orbital interactions (ΔE_{orb}) to the total attractive interactions reflects the covalent character of the bond. In given cases, symmetry arguments allow them to calculate the percentage contribution of the π or σ systems (ΔE_{π} , ΔE_{σ}) to ΔE_{orb} . Uddin and Frenking have shown that ΔE_{orb} represents 48.3% of the total attractive interactions for an axial carbonyl group and 45.3% for an equatorial carbonyl. ΔE_{π} is 47.9% of the total orbital interactions for axial carbonyls and 51.8% for equatorial carbonyls. It can be seen that the σ donation and π back-donation of the carbonyl group in TM complexes have similar strengths in the covalent part of the bonding.

With the constrained space orbital variation (CSOV) method of analysis, Bauschlicher and Bagus¹¹ have investigated TM–CO bondings in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ and $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Their conclusions differ slightly from those obtained by Uddin and Frenking. They have reached two main critical conclusions about the nature of TM–CO interactions. First, CSOV analysis exhibits an important σ repulsion between the two fragments, that is, the metal and the $(\text{CO})_n$ cage. Second, the σ donation from CO to the 3d orbitals of the metal is greater for $\text{Fe}(\text{CO})_5$ than for $\text{Ni}(\text{CO})_4$. They explain this fact by considering the 3d shell of the metal. In $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Fe is d^8 and the $3d_{e1}$ orbital, which is involved in the σ donation from CO to Fe, is empty, whereas in $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Ni is d^{10} and the σ donation from CO to Ni is small. Moreover, the back-donation from the metal to CO is always important. Indeed, it is the only relevant charge-transfer contribution to the interaction for $\text{Ni}(\text{CO})_4$, and its contribution to the interaction in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ is three times greater than that of the σ donation ($\text{CO} \rightarrow \text{TM}$).

However, although the frontier orbital model has qualitatively explained many interactions, for the carbonyl ligand there have been indications that the electronic structure might not be fully explained by back-donation into the π^* orbitals. Nyberg¹² studied the adsorption of both isoelectronic neutral ligands N_2 and CO onto metallic surfaces. Comparing theoretical data and results from X-ray spectroscopy, he showed that the π and σ interactions between the carbonyl ligand and TM are better described by a three-orbital interaction model (see Figure 3) than by the Blyholder model.

To obtain a satisfactory pseudocarbonyl, results from previous investigations involving carbonyls should be used when applying the EGP extraction method. The previous short and unexhaustive overview of different approaches used to gain insight into the carbonyl ligand shows that the question of the CO bonding mode with TMs has no easy and straightforward answers.

In this paper, we make a detailed description of the extraction process of an EGP group for carbonyl. In the following part, we summarize the important steps of the EGP method for the extraction of pseudogroups. In part III, we present and discuss some results which are of different types. First, geometry optimizations enable us to validate our pseudocarbonyls for various structural problems. Second, analysis of the electronic density for the TM complexes, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $\text{Ni}(\text{CO})_4$, clarifies the behavior of our pseudocarbonyls bonded with TMs. Third, a study of the first low-lying singlet states excitation energies of $\text{Ni}(\text{CO})_4$ is reported and analyzed. Finally in the last part, we give our conclusions.

II. Methodology

The EGP method is a complex method which has been described in more detail in several previous papers.^{1–3,13} However, the method will briefly be explained here. First, a reference system is chosen as the extraction system. This system can be the CO group itself or a molecule which includes the carbonyl in a bonding environment similar to the one that the pseudocarbonyl will be used in. A Hartree–Fock calculation is performed on the reference system, thus yielding a reference Fock operator, \hat{F}_{ref} . During the next step, the orbitals required to describe the bonding between the carbonyl and the rest of the reference system are determined, namely, that of the carbon lone pair, 5σ , and the $2\pi^*$ orbitals (see Figure 1). Then, one has to find the best association of a truncated basis set and the number of electrons kept on C and O in order to reproduce as closely as possible the relevant orbitals previously identified. The reduced system thus obtained is known as the fictitious

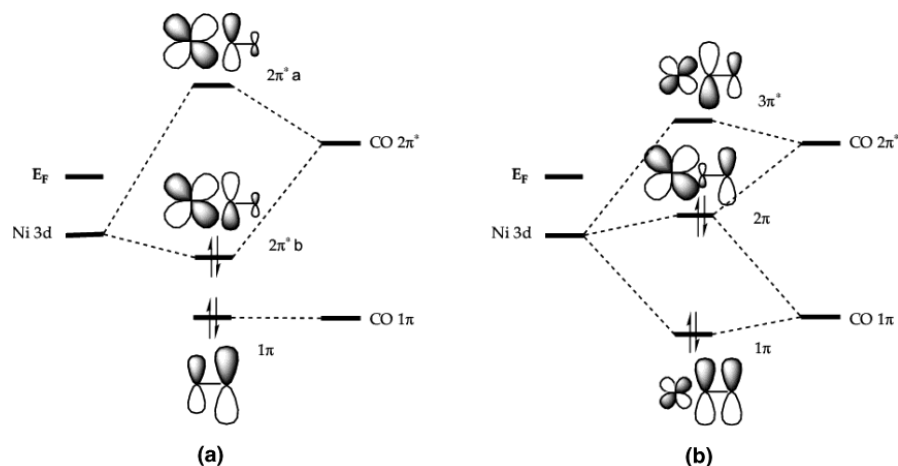


Figure 3. Bonding models of Ni–CO: (a) π system, two-fragment model; (b) π system, three-fragment model (after Nyberg¹²). E_F is the Fermi level.

system. The best combination of nuclear charges and electrons for the carbonyl was found to be $Z_{\text{eff}} = 2$ on the pseudocarbon and $Z_{\text{eff}} = 0$ on the pseudoxygen, thus yielding an overall number of two electrons for the system.

When the best fictitious system has been found, a calculation is carried out at the Hartree–Fock level in order to obtain the Fock operator \hat{F}_f . The orbitals obtained by the diagonalization of the projected \hat{F}_{ref} in the truncated basis set are the so-called molecular valence pseudorbitals (MVPOs). The MVPOs are designed to be as close as possible to the reference orbitals in energy and shape. The fictive system by itself is unable to fully reproduce the presence of a real carbonyl group. This poor behavior is corrected by the matrix \mathbf{F}_{EGP} . This operator is defined as the difference between the two matrix representations \mathbf{F}_{ref} and \mathbf{F}_f . \mathbf{F}_{ref} and \mathbf{F}_f are the previously mentioned reference and fictitious operators projected in the basis formed by the MVPOs.

$$\mathbf{F}_{\text{EGP}} = \mathbf{F}_{\text{ref}} - \mathbf{F}_f \quad (1)$$

At this stage, the matrix \mathbf{F}_{EGP} depends on the basis set of the extraction process and cannot be used for other molecules. In order to have a transferable operator, \hat{W}_{EGP} is defined as a nonlocal one-electronic operator:

$$\hat{W}_{\text{EGP}} = \sum_n \sum_m \alpha_{nm} |g_n\rangle \langle g_m| \quad (2)$$

where $|g_n\rangle$ designates an even-tempered Gaussian functions basis set. The α_{nm} coefficients are determined as proposed by Nicolas and Durand¹³ by a least-squares fit in order to minimize the difference between the matrix representations of the two operators:

$$\|\mathbf{F}_{\text{EGP}} - \mathbf{W}_{\text{EGP}}\|_{\text{min}}^2 \quad (3)$$

The modeled chemical group is replaced by a reduced number of electrons, a basis set, and an operator \hat{W}_{EGP} . The influence of the remaining electrons is described by the operator in association with the basis set. The electronic density on the bond between the active part and the fictitious system being not frozen, the donation–back-donation effect is obtained by

including antibonding $\pi^* \text{CO}$ virtual orbitals in the set of orbitals to reproduce.

Computational Details. The EGP routines have been included in the Gaussian 98¹⁴ and Molcas 5¹⁵ programs. We used basis sets and relativistic atomic pseudopotentials from Stuttgart^{16–18} unless otherwise mentioned. For nickel and iron, we did not include f-type basis functions in the calculations. The carbon and oxygen atoms of the pseudocarbonyl, $\text{CO}^\#$, hold nonlocal core pseudopotentials from Toulouse.¹⁹ All geometry optimizations have been performed at the Hartree–Fock level of calculation, using the Gaussian 98 program.¹⁴ To check the validity and the accuracy of the extracted pseudocarbonyls, we systematically performed reference calculations, that is, calculations involving the real carbonyl groups performed at the same level of theory as the EGP calculations. Moreover, it should be recalled that the \hat{W}_{EGP} operator does not contain a distance-dependent term. Thus, those calculations also provide the distance of the interaction between the pseudocarbonyl and the TM. Extraction of the EGP is done at the Hartree–Fock level, but we have shown in previous work^{4,5} that use of the EGP can be extended to correlated methods.

III. Results and Discussion

Several attempts at obtaining a satisfying pseudocarbonyl were made. Different processes of extraction were considered, thus yielding a different pseudocarbonyl. As a matter of fact, the definition of the MVPOs and of \hat{W}_{EGP} depends on the reference system, the truncated atomic basis set (size and functions type), and the number of electrons on the pseudocarbon and on the pseudoxygen. The results discussed in this section were obtained using three pseudocarbonyls, $\text{CO}^\#$. The truncated basis sets as well as the \hat{W}_{EGP} operator are developed on two centers which correspond to C and O atoms. $\text{CO}^\#1$ was extracted from the isolated CO; its basis set consists of one s-type function and two p-type functions on C and two p-type functions on O (see Table 1). We used a smaller basis set for $\text{CO}^\#2$, which is one s- and one p-type function on the pseudoxygen. Moreover, BH_3CO was taken as the reference system. As with $\text{CO}^\#1$, the third EGP was extracted from the isolated CO, but the associated truncated basis set is smaller. We shall see in the following that, although all of the $\text{CO}^\#$ s provide

TABLE 1: Pseudocarbonyl Characteristics^a

$CO^{\#1}$	n	l	exponents	coefficients
C	2	0	0.1217	1.0
		1	0.3139	1.0
		1	0.2117	1.0
O	0	1	0.7500	1.0
		1	0.3004	1.0

$CO^{\#2}$	n	l	exponents	coefficients
C	2	0	0.1487	1.0
		1	0.6040	1.0
O	0	1	0.6033	1.0

$CO^{\#3}$	n	l	exponents	coefficients
C	2	0	0.1700	1.0
		1	0.8000	1.0
		1	0.5101	1.0
O	0	1	0.8993	1.0

^a The number of electrons on the pseudoatom is n .

TABLE 2: BH₃CO and BF₃CO Geometrical Parameters (Symmetry Point Group: $C_{3v}^{a,b}$)

	r_{BC}	r_{CO}	r_{BH}	a_{HBC}
BH ₃ CO	1.601	1.120	1.201	104.0
BH ₃ CO ^{#1}	1.601*	1.120*	1.228	103.3
BH ₃ CO ^{#2}	1.601*	1.112*	1.202	97.8
BH ₃ CO ^{#3}	1.601*	1.120*	1.218	100.5

	r_{BC}	r_{CO}	r_{BF}	a_{FBC}
BF ₃ CO	2.810	1.122	1.335	91.4
BF ₃ CO ^{#1}	2.810*	1.120*	1.341	94.0
BF ₃ CO ^{#2}	2.810*	1.112*	1.333	90.1
BF ₃ CO ^{#3}	2.810*	1.120*	1.337	92.6

^a Bond lengths, r , in Å; bond angles, a , in deg. ^b Parameters marked with asterisks were frozen during the geometry optimizations.

accurate geometric parameters for the investigated compounds, $CO^{\#1}$ fails in the description of the lowest excited states of the organometallic compounds, that is, Ni(CO)₄ and Fe(CO)₅. However, as in the cyclopentadienyl case,⁴ the transferability of EGP's extracted from the isolated species is expected to be better. Thus, we carefully analyzed the difference between the $CO^{\#1}$ and $CO^{\#2}$ EGP's, and $CO^{\#3}$ was designed once the diagnosis was established. Indeed, the \hat{W}_{EGP} operator exhibits a σ component, much more important in $CO^{\#1}$ than in $CO^{\#2}$ or $CO^{\#3}$, which strongly influences both the n_c lone pair and the σ^* virtual orbitals of the pseudo-CO. In the following, the parameters marked with asterisks were frozen during the geometry optimizations, and the distances are given in Å, the angles and dihedral angles in degrees, and the energies in hartrees. The symmetry point group expression is abbreviated as SPG.

A. Geometry Optimizations. *A.1. CO as a Lewis Base: BX₃CO.* Attention was focused on the electronic and geometrical properties of two adducts BH₃CO and BF₃CO (see Table 2 and Figure 4). The deviation of a geometrical parameter G with respect to the reference value is calculated using the usual formula:

$$\Delta = \frac{|G_{\text{Ref}} - G_{\text{EGP}}|}{G_{\text{Ref}}} \times 100 \quad (4)$$

where G is the quantity of interest.

The relative error on the bond length B–H due to the use of pseudocarbonyl $CO^{\#1}$ is 2.2%, and the relative error for the bond angle HBC is 0.7%. In the case of the complex BF₃CO, the

error for the FBC bond angle is 2.8%, whereas the error for the B–F bond length is only 0.4%.

Pseudocarbonyl $CO^{\#2}$ extracted from the donor–acceptor compound BH₃CO yielded optimized geometries on BH₃CO and BF₃CO complexes in excellent agreement with the reference calculations. The bond lengths B–X ($X = H, F$) are overestimated by less than 0.1%, and the bond angles are underestimated by 6.0% for BH₃CO and 1.4% for BF₃CO. As can be seen from Table 1, the $CO^{\#3}$ pseudocarbonyl is also accurate.

As far as the energies and shapes of the MOs are concerned, we can see in Figure 4 that there is not an exact superposition between the reference diagram (on the left) and the diagram from the calculation with EGP (on the right). Some MOs, irrelevant for the bonding, do not appear with the EGPs because only the 5σ MO of CO (see Figure 1) is considered. However, there is a substantial error in the energies of the occupied MOs of BH₃CO^{#1}. However, that discrepancy does not affect the geometrical feature of the active part, and at this stage we cannot really distinguish one pseudo-CO from the other.

A.2. Transferability. In the previous section, the accuracy of the pseudo-CO $CO^{\#1}$ was tested using the BH₃CO and BF₃CO molecules. However, because we wanted to create a carbonyl able to behave correctly in the vicinity of a TM, we chose several molecules containing TMs to study the behavior of our pseudocarbonyl: Co(PH₃)₂H(CO), Ni(CO)₄, and Fe(CO)₅.

A.2.a. Co(PH₃)₂HCO (see Table 3). The particularity of this planar molecule is the bending of the phosphine groups. In this complex, the cobalt in the oxidation state +1, Co(I), is d^8 . In studying this species, we wanted to test the ability of our pseudopotential to reproduce the correct bending of the two phosphine groups relative to the linear part of the molecule (O–C–Co–H). This test looks mild, but we have checked that inappropriate pseudocarbonyl groups give very bad results such as the collapse of the PH₃ groups onto the pseudocarbonyl during the geometry optimization. The results are encouraging as the angle CCoP is overestimated by 1.6% using $CO^{\#1}$ and by 2.6% using $CO^{\#2}$. Our pseudopotential thus seems to mimic the σ and π interactions of a real carbonyl. Moreover, the energy gap between the HOMO and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) is in good agreement with the reference Hartree–Fock calculation: 0.315 72 hartree in Co(PH₃)₂HCO compared to 0.292 84 hartree (corresponding to a relative error of 7.2%) in Co(PH₃)₂HCO^{#1} and 0.324 90 hartree (corresponding to a relative error of 2.9%) in Co(PH₃)₂HCO^{#2}.

A.2.b. Ni(CO)₄ (see Table 4). Ni(CO)₄ belongs to the T_d SPG, all the carbonyl groups in Ni(CO)₄ being equivalent. Three of the four carbonyl groups of this molecule were replaced by $CO^{\#}$'s. With $CO^{\#1}$, the C–O bond length of the remaining carbonyl is overestimated by 0.01 Å and the Ni–C bond is 0.024 Å longer whereas the bond angles remain the same. $CO^{\#2}$ is more accurate because the C–O bond length of the remaining carbonyl is underestimated by 0.001 Å and the Ni–C bond is 0.004 Å longer whereas the bond angles also remain the same. Although the introduction of three $CO^{\#}$'s into the tetracarbonylnickel molecule breaks the T_d symmetry as our pseudocarbonyl groups are not exactly real carbonyls, the angles and dihedrals remain close to the angular T_d symmetry (see Table 4). The results of the geometry optimization of the single CO group are thus in good agreement with the reference calculation. Moreover, the Hartree–Fock energies of the orbitals are fairly well reproduced. We also can note the breaking of the bond orbital degeneracy in Ni(CO)($CO^{\#}$)₃ compared to Ni(CO)₄. In the reference calculation, the HOMO is a threefold degenerate orbital at –0.380 63 hartree, whereas with $CO^{\#1}$ the threefold

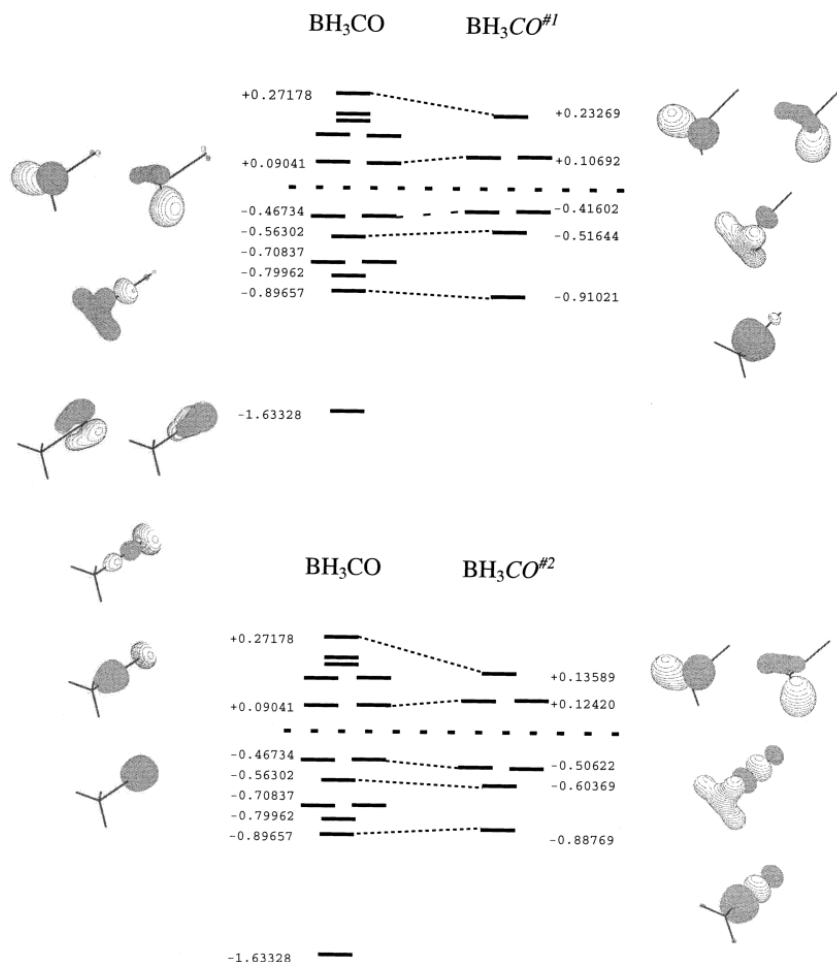


Figure 4. Hartree-Fock energies (in hartrees) of the MOs for BH_3CO , $\text{BH}_3\text{CO}^{\#1}$, and $\text{BH}_3\text{CO}^{\#2}$; on the left, the MOs for the reference calculation are shown. Some occupied MOs disappear in the calculations with $\text{CO}^{\#1}$ and $\text{CO}^{\#2}$. They are MOs from the CO that cannot be reproduced because $\text{CO}^{\#1}$ and $\text{CO}^{\#2}$ are designed to reproduce only the relevant orbitals for the bonding of CO in interaction with an active part.

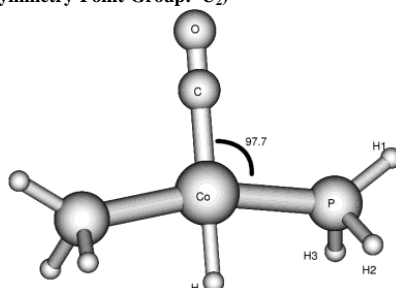
degenerate orbital is split into two orbitals at -0.23789 hartree and one orbital at -0.36218 hartree. On the one hand, the midpoint of these orbitals constituting the pseudo-HOMO shell is at -0.27932 hartree. The latter midpoint energy value lies 26.6% lower in energy on a relative basis than the value from the reference calculation. On the other hand, the relative overestimation of the energy midpoint of the pseudo-HOMO using $\text{CO}^{\#2}$ compared to the reference HOMO is 9.4%. Indeed, with $\text{CO}^{\#2}$ the HOMO shell is split into two energy levels: one orbital at -0.40991 hartree and one twofold degenerate orbital at -0.42508 hartree. Although the threefold degeneracy is not expected to remain within $\text{Ni}(\text{CO})(\text{CO}^{\#})_3$, $\text{CO}^{\#1}$ enhances the splitting.

A.2.c. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (see Table 5 and Figure 5). $\text{Fe}(\text{CO})_5$ belongs to the D_{3h} SPG. In $\text{Fe}(\text{CO})_5$, there are two groups of equivalent COs: two axial (or apical) and three equatorial (or basal). Many previous investigations of the iron pentacarbonyl molecule have been performed.^{10,20,21} In the current investigation, two kinds of pseudocarbonyl associations were considered. First, two pseudo-COs replaced the two axial carbonyl groups, and second,

three pseudo-COs were used in the equatorial positions. Thus, the SPG, D_{3h} , remains unchanged from $\text{Fe}(\text{CO})_5$ to $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CO}^{\#})_2$ and $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CO}^{\#})_3$.

A.2.d. Discussion. Looking at the geometries, $\text{CO}^{\#1}$ gives comparable performances when used in the equatorial position or in the axial position. The relative errors for the system $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CO}^{\#1})_2$ show that $\text{Fe}-\text{C}_{\text{eq}}$ is shortened by 2.6%, whereas $\text{C}-\text{O}_{\text{eq}}$ is elongated by 0.8%. For the system $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CO}^{\#1})_3$, $\text{Fe}-\text{C}_{\text{ax}}$ is shortened by 4.2% and $\text{C}-\text{O}_{\text{ax}}$ is elongated by 0.7%. The shapes of the five highest occupied orbitals of the Hartree-Fock calculations for both $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CO}^{\#1})_3$ are shown in Figure 5. It is obvious from the figure that the energy of the HOMO is overestimated using pseudocarbonyl $\text{CO}^{\#1}$ whereas the shapes of the orbitals are comparable.

Similarly, using $\text{CO}^{\#2}$ and dealing with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ geometrical parameters, we compare the relative percent error in the apical and basal positions. In $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CO}^{\#2})_2$, the relative error with respect to $\text{Fe}-\text{C}_{\text{eq}}$ is 0.3% and 0.3% with respect to $\text{C}-\text{O}_{\text{eq}}$ and both bonds are elongated in the system with the pseudocarbonyl, whereas in $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CO}^{\#2})_3$, the relative error with respect

TABLE 3: Optimized Geometry for $\text{Co}(\text{PH}_3)_2\text{HCO}$ and Optimized Geometry Parameters for $\text{Co}(\text{PH}_3)_2\text{HCO}^{\#1}$, $\text{Co}(\text{PH}_3)_2\text{HCO}^{\#2}$, and $\text{Co}(\text{PH}_3)_2\text{HCO}^{\#3}$ (Symmetry Point Group: $C_2^{\mu,b}$)


	$\text{Co}(\text{PH}_3)_2\text{HCO}$	$\text{Co}(\text{PH}_3)_2\text{HCO}^{\#1}$	$\text{Co}(\text{PH}_3)_2\text{HCO}^{\#2}$	$\text{Co}(\text{PH}_3)_2\text{HCO}^{\#3}$
Co-C	1.952	1.952*	1.952*	1.952*
Co-P	2.551	2.626	2.495	2.560
Co-H	1.688	1.714	1.680	1.692
C-O	1.126	1.120*	1.112*	1.120*
P-H ₁	1.430	1.435	1.427	1.430
P-H ₂	1.418	1.421	1.417	1.420
P-H ₃	1.418	1.421	1.417	1.420
CCoP	97.7	99.3	95.2	94.3
H ₁ PCo	138.7	141.6	136.4	135.0
H ₂ PCo	107.8	107.0	108.5	110.3
H ₃ PCo	107.8	107.0	108.5	110.4
HCoPH ₁	180.0	180.0	179.6	179.9
CoPH ₁ H ₂	129.7	130.2	129.3	129.9
CoPH ₁ H ₃	129.8	130.2	129.3	130.0

^a Bond lengths in Å; bond angles in deg. ^b Parameters marked with asterisks were frozen during the geometry optimizations.

TABLE 4: $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{CO}^{\#}$ Geometry Optimization (Symmetry Point Group: $T_d^{\#}$)

	r_{CO}	r_{NiC}	a_{CNiC}	d_{CNiCC}
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	1.129	1.873	109.5	120.0
$\text{Ni}(\text{CO}^{\#1})_3\text{CO}$	1.139	1.897	109.5	120.0
$\text{Ni}(\text{CO}^{\#2})_3\text{CO}$	1.124	1.877	109.5	120.0

^a Bond lengths, r , in Å; bond angles, a and d , in deg.

TABLE 5: $\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{CO}^{\#})_y$ Geometry Optimizations (Symmetry Point Group: $D_{3h}^{\mu,b}$)

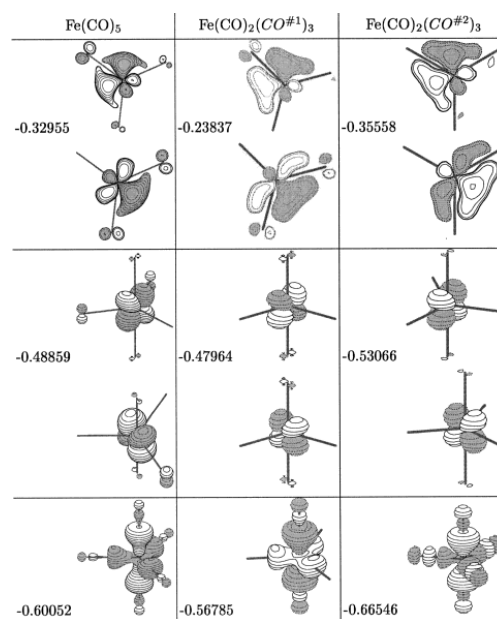
	$\text{CO}^{\#1}$			$\text{CO}^{\#2}$	
	$x=5, y=0$	$x=3, y=2$	$x=2, y=3$	$x=3, y=2$	$x=2, y=3$
Fe-C _{ax}	2.039	2.039*	1.954	2.039*	2.035
Fe-C _{eq}	1.855	1.806	1.855*	1.860	1.855*
C-O _{ax}	1.123	1.120*	1.131	1.112*	1.119
C-O _{eq}	1.137	1.146	1.120*	1.134	1.112*

^a Bond lengths in Å. ^b Parameters marked with asterisks were frozen during the geometry optimizations.

to Fe-C_{ax} is 0.2% and 0.4% with respect to C-O_{ax} but both bonds are shortened.

In conclusion, $\text{CO}^{\#1}$ and $\text{CO}^{\#2}$ give similarly good performances when used in the basal or apical position, and again, $\text{CO}^{\#2}$ appears to be slightly more accurate. In the apical or equatorial position, π and σ responses from $\text{CO}^{\#1}$ and $\text{CO}^{\#2}$ are not equally solicited (cf. Part I, Uddin and Frenking¹⁰). Thus, it suggests that $\text{CO}^{\#1}$ and $\text{CO}^{\#2}$ are able to adapt their behavior to different bonding situations into the framework of TM complexes.

B. Electronic Density. It will be shown in this section that the $\text{CO}^{\#1}$ EGP, which appeared to provide less accurate geometries and MO energies, is nevertheless able to properly influence the electronic density on the active part of TM


Figure 5. From HOMO to HOMO-2 for $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CO}^{\#1})_3$, and $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CO}^{\#2})_3$.

complexes. Figure 6 focuses on the iron electronic density calculated from the Hartree-Fock orbitals of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. In that three-dimensional D_{3h} system, σ and π interactions are coupled; thus, Figure 6 was built by occupying the σ and π orbitals developed simultaneously on the central iron atom and on the ligands. This density is well reproduced using the EGP $\text{CO}^{\#1}$

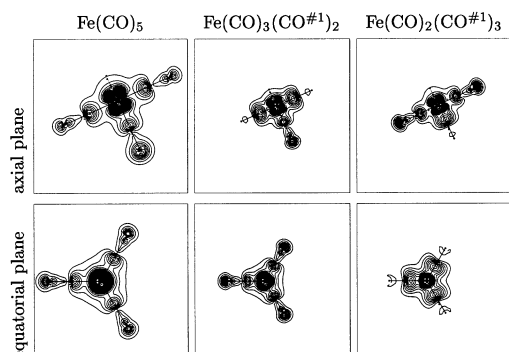


Figure 6. Contour plots of the electronic density calculated from the Hartree–Fock orbitals of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. The σ and π orbitals developed on the central iron atom and the ligands were used to compute the electronic density. The scale, as well as the space between two isodensity lines, is the same for all the plots.

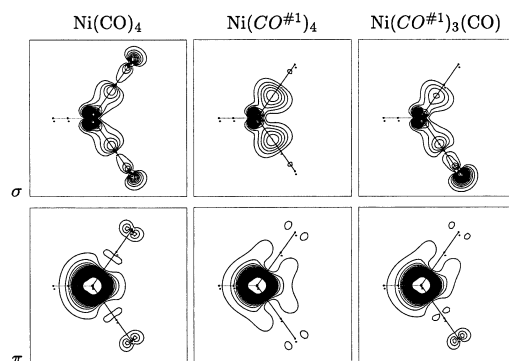


Figure 7. Contour plots of the electronic density calculated from the Kohn–Sham orbitals of $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in a plane defined by the nickel atom and two carbonyls: (σ) electronic density computed with the four last occupied orbitals “ σ_{MC} ”; (π) electronic density computed with the five last occupied “ π ” orbitals. On the figures showing the results for $\text{Ni}(\text{CO}^\#)_3(\text{CO})$, the pseudocarbonyl is up and the real carbonyl is down. The functional is the LDA functional. In the calculations, all of the atoms except the EGP atoms bear a basis set and an atomic core potential from Stuttgart. The scale, as well as the space between two isodensity lines, is the same for all the plots.

in the apical or equatorial positions. As expected, with $\text{CO}^\#$ the $\text{Fe}-\text{C}^\#$ bond draws most of the electronic density whereas the reference calculation shows that the density is localized simultaneously on the $\text{Fe}-\text{C}$ bond, on the $\text{C}-\text{O}$ bond, and on the oxygen lone pair. However, we can also observe that the substitution of two apical or three equatorial carbonyl ligands by $\text{CO}^\#$ does not change significantly the density on the real remaining carbonyl groups. Thus, the density on the active part seems to be well reproduced.

In previous papers,^{1–4} we showed the efficiency of EGPs at different levels of calculation of the electronic correlation. Figure 7 presents similar results for the $\text{Ni}(\text{CO})_4$ molecule, but the electronic density was calculated here from Kohn–Sham LDA orbitals. Even if in the T_d symmetry the σ and π interactions are coupled, we computed separately the density coming from the last four occupied orbitals “ σ_{MC} ” and the density coming from the fifth last “ π ” occupied orbitals. The “ π ” orbitals are the last T_2 and E shells, which correspond to the metal 3d orbitals. The “ σ_{MC} ” orbitals correspond to one T_2 shell and the

last occupied A_1 shell. The “ σ ” density on the nickel is well reproduced using the EGP. The $\text{Ni}-\text{C}^\#$ bond draws most of the electronic density whereas the reference calculation reveals that the density of the electrons is localized on the $\text{Ni}-\text{C}$ bond, the $\text{C}-\text{O}$ bond, and the oxygen lone pair. In the following, we will focus our attention on the “ π ” interactions within $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

For a better understanding at this point, let us discuss the π bonding models of $\text{Ni}-\text{CO}$ from Figure 3. In the frontier orbital picture (see Figure 3a), which corresponds to the DCD model, one considers only the doubly degenerate π^* interacting orbital on CO and the symmetrically adapted 3d orbitals on Ni. This leads to the formation of two orbitals: one bonding and one antibonding. In this picture, the bonding orbital is occupied and the antibonding MO is unoccupied. Nyberg has shown in ref 12 that if the CO 1π orbital is also included in the bonding scheme (see Figure 3b), three MOs participate in the interaction: the symmetry-adapted 3d of Ni and the 1π and $2\pi^*$ of CO. Linear combinations allow us to form one totally bonding MO, which has an increased character on the C atom and which now contributes to a stronger interaction between this atom and the metal. Then, a second orbital is nonbonding and has a small 2p character on the carbon but a strong metal 3d character and an oxygen 2p character. Higher in energy lies an antibonding MO with a strong CO $2\pi^*$ character.

In light of the previous explanations, the analysis of Figure 7 allows us to say that the pseudocarbonyl behaves in the vicinity of a metal within a two-orbital scheme. Indeed, similarly to the bonding orbital $2\pi^*$, the “ π ” density is important on the pseudocarbon and a little smaller on the pseudooxygen (see Figure 3a), whereas the reference orbitals show an interaction between the metal and the “true” carbonyls according to a three-fragment model (see Figure 3b): the density is developed on the oxygen and the iron and the carbon contribution to the density is smaller as allowed by the MO 2π from the three-fragment model. The DCD-like description is not enough to obtain the 2π nonbonding orbital of Figure 3b. Our extracted pseudocarbonyl failed by nature to reproduce a three-fragment interaction model. This behavior should be corrected by keeping in the reference orbitals to reproduce the CO 1π orbital. Unfortunately, this is equivalent to keeping quite all from the CO ligand, which is not our goal. Thus, our previous choices (keeping two electrons in the pseudocarbonyl on the carbon, the reduced basis set, the choice of the relevant orbitals, and so forth) impose the $\text{CO}^\#$ EGP to interact within the DCD model.

As previously said, the “ π ” density in the reference calculation is weak on the carbon but more developed on the oxygen as within a three-fragment model. Anyway, despite the ability to obtain a correct density on the nickel with $\text{CO}^\#$, the pseudocarbonyl enhances the density on the carbon. However, although the pseudocarbonyl behaves within a two-fragment interaction scheme, we have checked in the case of $\text{Ni}(\text{CO})(\text{CO}^\#)_3$ that this does not have a damaging consequence on the active part, that is, $\text{Ni}(\text{CO})$. As a matter of fact, we can see in the third column of Figure 7 that the densities on the nickel and on the real CO are comparable to the reference calculation; that is, the interaction scheme between the metal and the carbonyl corresponds to the extended DCD model.

C. Excited States of Tetracarbonylnickel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$. The aim of the following part of the study was to check the behavior of the $\text{CO}^\#$ and $\text{CO}^\#$ EGPs in the framework of correlated methods and their ability to reproduce the energy and characteristics of various excited states. The calculations of the excited states of tetracarbonylnickel were carried out using the Molcas 5¹⁵ series of programs for CASSCF and CASPT2 levels. TDDFT

TABLE 6: First Low-Lying Singlet Excitation Energies in TD-LDA for Ni(CO)₄, Ni(CO^{#1})₄, and Ni(CO^{#3})₄, in Electronvolts^{a-c}

	states	a ¹ T ₁	a ¹ E	b ¹ T ₁	a ¹ T ₂	b ¹ T ₂	α ¹ T ₂	α ¹ E
exptl ^d	T _e				4.6 ± 0.46	5.4 ± 0.54		
theoret ^e	character				56% t ₂ → t ₂ , 35% t ₂ → e	49% t ₂ → e, 23% t ₂ → t ₂		
Ni(CO) ₄	T _e	4.36	4.60	4.62	4.70 (0.006)	4.82 (0.099)		
	character	89% t ₂ → t ₂	100% t ₂ → t ₂	100% t ₂ → e	61% t ₂ → t ₂ , 39% t ₂ → t ₁	45% t ₂ → e, 28% t ₂ → t ₁ , 27% t ₂ → t ₂		
Ni(CO ^{#1}) ₄	T _e	4.32	4.55	4.57	4.65	4.79		
	character	72% t ₂ → t ₂	84% t ₂ → t ₂	69% t ₂ → e, 31% t ₂ → t ₂	74% t ₂ → t ₂	88% t ₂ → e		
Ni(CO ^{#3}) ₄	T _e	4.30	4.48	4.38	4.55	4.67	3.25	4.42
	T _e	4.20	4.52	4.34	4.48	4.86		

^a Oscillator strengths are indicated in parentheses. ^b The characters of the transitions for Ni(CO^{#3})₄ are similar to the one for Ni(CO^{#1})₄. ^c In the two last columns (in italics), the excited states are built on the unphysical HOMO in Ni(CO^{#1})₄. ^d Gas-phase experiment, ref 29. ^e Data from ref 24.

calculations were carried out with Gaussian 98,¹⁴ along with the LDA functional. Although the TDDFT methodology is still under development,^{22,23} it is starting to be widely used and provides a simple way to investigate the lowest excited states of organic or inorganic molecules. Thus, it is considered in this work to be an efficient tool for evaluating the behavior of the EGPs when dealing with excited states.

C.1. TDDFT Level of Theory (see Table 6). According to the work of van Gisbergen et al.²⁴ and our calculations, the LUMO of Ni(CO)₄ exhibits the expected threefold shell of t₂ symmetry. Unfortunately, the LUMO for Ni(CO^{#1})₄ is an orbital with a₁ symmetry which lies higher up in the spectrum in the reference calculation. The introduction of this a₁ orbital is due to the use of our CO^{#1} EGP. This artifact leads to excited states without physical meaning because they are built on this a₁ LUMO. Moreover, we obtain a state order slightly different from the reference calculations where only the states a¹E and b¹T₁ are interchanged. This probably results from the fact that the state a¹E in Ni(CO^{#1})₄ is slightly affected by an excitation toward the a₁ nonphysical LUMO. Despite the fact that the energies obtained using CO^{#1} are slightly too low, the character description of the states shows that the correct states have been obtained.

In a method which uses directly all of the virtual MOs, CO^{#1} could lead to artifacts for the determination of excited states. However, the aforementioned problem vanished when using methods such as CASSCF because we chose the MOs in the active space.

C.2. Ab Initio Level of Theory (See Table 7). CASSCF and CASPT2 calculations were performed for tetrahedral Ni(CO^{#1})₄ using D₂ symmetry and experimental values for the Ni–C distances (*r*_{NiC} = 1.838 Å). For comparison, the CASSCF active space was chosen to be the same as that used by Pierloot et al.;²⁵ several other groups have performed excited state calculations with ab initio methods on Ni(CO)₄ (see Nooijen et al.^{26,27} and Nakai et al.²⁸). The orbital description for all electrons in the Ni(CO)₄ system was used, although it must be recalled that we are dealing here with fewer orbitals because of the four CO^{#1} which are models for the real carbonyls and because of the effective core potential on each atom. To prevent the mixing of MOs originating from different representations in *T_d*, our CASSCF steps contain symmetry restrictions. Ni(CO)₄ is a d¹⁰ system, with 3d electrons occupying the 2e and 9t₂ shells. Nondynamical correlation effects in the system are mainly taken into account by including the (2,3)e and (9,10)t₂ shells in the CASSCF active space. Moreover, to provide an accurate description of the relevant excited states, the 2t₁ shell is included in the active space as well. All excited states are calculated using

TABLE 7: First Low-Lying Singlet Excitation Energies for Ni(CO)₄: Results for Various Methods and First Low-Lying Singlet Excitation Energies in CASSCF and CASPT2 for Ni(CO^{#1})₄, in Electronvolts^a

state	a ¹ T ₁	a ¹ A ₁	a ¹ T ₂
Ni(CO) ₄			
exptl ^b	4.6 ± 0.46		
EOM-CCSD ^c	4.61	5.45	4.93
STEOM-CCSD ^c	4.29	5.07	4.60 (0.0042)
ext-STEOM ^c	3.92	4.75	4.24
CASSCF ^d	7.15	9.12	7.49 (0.29)
CASPT2 ^d	4.46	4.37	4.76 (0.29)
CASPT2(c-v) ^d	4.04	3.72	4.34 (0.29)
SAC-CI ^e	4.53	5.41	4.79 (0.0023)
TD-LDA ^f	4.36		4.70 (0.006)
Ni(CO ^{#1}) ₄			
CASSCF	4.58	5.07	5.20 (0.0914)
CASPT2	4.23	4.24	4.71 (0.0914)

^a Oscillator strengths are indicated in parentheses. ^b Gas-phase experiment, ref 29. ^c Ab initio data from refs 26 and 27. ^d Ab initio data from ref 25. ^e Ab initio data from ref 28. ^f Data from ref 24.

a 13-orbital active space with 10 electrons. CASPT2 includes with a second-order perturbation approach the remaining correlation effects. Finally, the oscillator strengths are calculated at the CASSCF level for the symmetry- and spin-allowed transitions. Table 7 shows the results from various methods with respect to the first low-lying singlets of the tetracarbonylnickel compound. The energies show a wide range of values. The results obtained using CO^{#1} (see Table 7) yielded a T₁ state as the first low-lying singlet (4.23 eV) which at the CASPT2 level is close in energy to an A₁ state (4.24 eV), followed by a T₂ state (4.71 eV). The state a¹T₂ found at 4.71 eV using CASPT2 is in good agreement with the observed spectrum²⁹ considering the 10% relative error in the experimental values. Given the great variation in the results shown in Table 7, the values obtained with CO^{#1} are clearly acceptable for the physical states, that is, those which are not described by an excitation toward the a₁ LUMO. The choice of the atomic pseudopotential type influences the results. The results at the CIM (configuration interaction including only the monoexcitations) level of calculation for Ni(CO)₄ using (a) basis sets and associated atomic pseudopotentials from Stuttgart^{16–18} and (b) basis sets and associated pseudopotentials from Seijo et al.³⁰ show that under (a) conditions the first T₁ singlet state in CIM is at 4.73 eV and under (b) conditions it is at 4.50 eV. Similarly, the first T₂ singlet state in CIM lies at 5.26 eV and at 5.02 eV under (b) conditions. We do not pretend to get better accuracy than the uncertainty which the choice of various atomic pseudopotentials introduces, that is, about 0.2 eV. Thus, considering that the results with

Carbonyl Group Modeling with the EGP Method

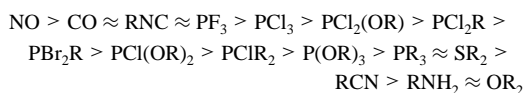
our $CO^{\#1}$ are satisfactory and that the reduction of CPU time and memory space induced by the use of the EGP methodology means that we can extend our CASSCF active space, our method will result in a great improvement in the accurate determination of $Ni(CO)_4$ excited states. However, this EGP introduces nonphysical states among the low-lying singlet states. There is a need for building an EGP able to suitably position the lowest virtual σ^* orbitals of CO in the MO spectrum.

C.3. Design of an Improved $CO^{\#}$ EGP. Because the calculated spectrum for $Ni(CO)_4$ at the TD-LDA level using $CO^{\#1}$ exhibited artifacts, we decided to build another pseudocarbonyl $CO^{\#3}$ from the isolated carbonyl molecule as we did for $CO^{\#1}$. Some considerations concerning the extraction process were given at the beginning of this section. We expect that they will lead to a better description of the virtual spectrum of $Ni(CO)_4$. Therefore, we calculated the spectrum of $Ni(CO^{\#3})_4$ at the LDA level of theory. The virtual orbital with a_1 symmetry recovers a level in agreement with the reference spectrum. At this stage, we want to validate $CO^{\#3}$ according to geometrical optimization. We optimized $Co(PH_3)_2HCO^{\#3}$, and the results are slightly better than those obtained with $CO^{\#1}$ (see Table 3). However, $CO^{\#1}$, $CO^{\#2}$, and $CO^{\#3}$ (i.e., for each $CO^{\#}$, a truncated basis set and its corresponding EGP operator) can be considered to give similar results according to the geometries. In other words, there are not unique and unequivocal choices with which to build a $CO^{\#}$; all pseudo-COs show the same accuracy when only the ground state is considered (choice of the truncated basis set, choice of the Gaussian functions of the EGP operator, and so forth). Moreover, $CO^{\#1}$, $CO^{\#2}$, and $CO^{\#3}$ are built to make the σ lone pair of the carbon and the two π virtual orbitals important for the back-bonding, but we did not work on the rest of the virtual spectrum. After the test on the geometry, we calculate in TD-LDA the first low-lying singlets of $Ni(CO^{\#3})_4$ (see Table 6). The results obtained for $CO^{\#3}$, qualitatively similar to $CO^{\#1}$, do not exhibit undesired low-lying states. We are not looking for absolute spectroscopic accuracy, but we wish to predict at least semiquantitatively visible and dipole-forbidden transitions within the 0.2 eV accuracy. Moreover, when we go through the results from ab initio to CIM to TDDFT and CASPT2, the transition energies using $CO^{\#}$ s are in the same range as those with real carbonyl ligands (see Tables 6 and 7). To conclude, we could design $CO^{\#3}$ in order to calculate excited states. $CO^{\#3}$ enables us to have a nice virtual spectrum for $Ni(CO)_4$ without deteriorating the efficiency geometry optimizations.

IV. Concluding Remarks

Modeling a carbonyl ligand for TM complexes has been a challenge for the EGP methodology. The building of MVPOs of the reduced system is now straightforward, and the robustness of the \hat{W}_{EGP} operator is assessed for the purpose of geometry optimization. However, the problems we encountered for the description of excited states provide a motivation for elaborating an extraction process more formally grounded when dealing with virtual MOs. Such work is in progress in the spirit of effective Hamiltonian methodologies. Nevertheless, the results obtained for this extreme case show much promise for further investigations. Our next aim is to model some of the phosphine ligands, which are very important and common for the chemistry of TMs. The classification of the ligands by decreasing π acceptor power is as follows:

J. Phys. Chem. A, Vol. 107, No. 44, 2003 9401



The π acid character of a carbonyl ligand is greater than the π acidity of any of the phosphine ligands. Thus, we could expect that phosphines correspond better to the separability criteria required by the EGP method. Therefore, the results can be expected to be more accurate than those obtained for the carbonyl ligand model. Furthermore, we would like to identify the irrelevant information in the framework of an apparently complex problem. This goal means more than the reduction of ab initio calculations. Moreover, this identification should begin upstream of the method. Thus, we propose to perform systematic wave function analysis (such as AIM^{31,32} or NBO³³ analysis) and energy decomposition analysis (such as ETS⁹) in order to gain deeper insight into the nature of the bonding of the specific ligand.

Acknowledgment. The authors acknowledge computer time support from the CALMIP (CALcul en Midi-Pyrénées), Project p0307.

References and Notes

- Alary, F.; Poteau, R.; Heully, J.-L.; Barthelat, J.-C.; Daudey, J.-P. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 174–178.
- Poteau, R.; Ortega, I.; Alary, F.; Solis, A. R.; Barthelat, J.-C.; Daudey, J.-P. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 198–205.
- Poteau, R.; Alary, F.; Makarim, H. A. E.; Heully, J.-L.; Barthelat, J.-C.; Daudey, J.-P. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 206–214.
- Alary, F.; Heully, J.-L.; Poteau, R.; Maron, L.; Trinquier, G.; Daudey, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11051–11061.
- Maron, L.; Perrin, L.; Eisenstein, O.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (20), 5614.
- Dewar, M. J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C79.
- Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2929.
- Blyholder, G. J. *Chem. Phys.* **1964**, *68*, 2772.
- Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10.
- Uddin, J.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (8), 1683–1693.
- Bauschlicher, C. W. J.; Bagus, P. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81* (12), 5889–5898.
- Nyberg, M. Probing Adsorbate–Surface Chemical Bonds Using Ab Initio Techniques Combined with X-ray Spectroscopy. M.S. Thesis, Stockholm University, Stockholm, Sweden, 2000.
- Nicolas, G.; Durand, P. *J. Chem. Phys.* **1979**, *72* (1), 453–463.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision a.1; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- Andersson, K.; Barysz, M.; Bernhardsson, A.; Blomberg, M. R. A.; Cooper, D. L.; Fleig, T.; Fülischer, M. P.; de Graaf, C.; Hess, B. A.; Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Neogrády, P.; Olsen, J.; Roos, B. O.; Schimmelpfennig, B.; Schütz, M.; Seijo, L.; Serrano-Andrés, L.; Siegbahn, P. E. M.; Stålring, J.; Thorsteinsson, T.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *Molcas*, version 5, Lund University: Sweden, 2000.
- Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866.
- von Szentpály, L.; Fuentealba, P.; Preuss, H.; Stoll, H. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 555.
- Fuentealba, P.; Stoll, H.; von Szentpály, L.; Schwerdtfeger, P.; Preuss, H. *J. Phys. Chem. B* **1983**, *16*, 1323.
- Durand, P.; Barthelat, J.-C. *Theor. Chim. Acta* **1975**, *38*, 283–302.
- Leadbeater, N. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 35–70.

9402 *J. Phys. Chem. A*, Vol. 107, No. 44, 2003

- (21) Bauschlicher, C. W. J.; Bagus, P. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81* (12), 5889–5898.
- (22) Tozer, D. J.; Amos, R. D.; Handy, N. C.; Roos, B. O.; Serrano-Andres, L. *Mol. Phys.* **1999**, *97* (7), 859–868.
- (23) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (11), 4439–4449.
- (24) van Gisbergen, S. J.; Groeneveld, J. A.; Rosa, A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (34), 6835–6844.
- (25) Pierloot, K.; Tsokos, E.; Vanquickenborne, L. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (41), 16545–16550.
- (26) Nooijen, M. *J. Phys. Chem.* **1999**, *111* (24), 10815–10826.
- (27) Nooijen, M.; Lotrich, V. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (2), 494–507.

Bessac et al.

- (28) Nakai, H.; Ohmori, Y.; Nakatsuji, H. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8287.
- (29) Kotzian, M.; Roesch, N.; Schroeder, H.; Zerner, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (20), 7687–7696.
- (30) Rakowitz, F.; Marian, C. M.; Seijo, L. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111* (23), 10436.
- (31) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- (32) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules*; Clarendon Press: Oxford, 1990.
- (33) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88* (6), 899–926.

Chapitre 3

Résultats préliminaires sur l'utilisation des EGP dans le développement de méthodes hybrides

3.1 Introduction

Atteindre des données sur la structure et la réactivité des systèmes de grandes tailles contraint à des descriptions électroniques d'une centaine à quelques milliers d'atomes. On peut citer par exemple les enzymes TIM et PHBH ¹. Ces molécules biologiques sont des intermédiaires dans le cycle catalytique du cytochrome P₄₅₀. On trouve les cytochromes P₄₅₀ dans la plupart des êtres vivants. Chez les mammifères, notamment chez l'homme, les cytochromes P₄₅₀ sont présents dans presque tous les tissus, exceptés les muscles, les os et les globules rouges. Les organes particulièrement riches en P₄₅₀ sont le foie et les glandes surrénales. Leur fonction physiologique est de participer à la biosynthèse

¹triosephosphate isomerase et p-hydroxybenzoate hydroxylase

d'hormones stéroïdes ainsi qu'aux métabolisme et catabolisme des stéroïdes. Les enzymes TIM et PHBH contiennent respectivement 8331 et 7004 atomes [67].

Alors que les champs de force de la mécanique moléculaire sont intrinsèquement incapables de décrire la structure électronique des molécules (le réarrangement des électrons est négligé en mécanique classique), le traitement par des méthodes de mécanique quantique des systèmes de grande taille est impraticable malgré les progrès des algorithmes à croissance linéaire [68, 69, 70, 71] et les travaux sur les orbitales localisées [72, 73]. Cependant, les processus chimiques concernent le plus souvent un nombre réduit d'atomes, le centre actif. Le reste du système constitue l'environnement des atomes actifs, mais du fait de son influence sur le centre actif est essentielle. On retrouve ici les notions de partie spectatrice et partie active d'un système. Déjà en 1976, Warshel et Levitt introduisent les calculs hybrides [82]. Les méthodes hybrides QM/MM proposent de traiter le centre actif grâce aux méthodes de mécanique quantique et de décrire la partie spectatrice en mécanique moléculaire. La figure 3.1 illustre la partition d'un système moléculaire contenant du ruthénium Ru(II). Le centre actif (la zone claire) est traité en QM, le reste de la molécule est traité en MM. La frontière entre ces deux régions coupe des liaisons. Enfin, une troisième zone contient les molécules de solvant qui peuvent être traitées en MM ou grâce à un modèle de solvant calculé également grâce à la mécanique moléculaire.

Revenons à l'exemple des enzymes TIM et PHBH pour lesquelles deux régions QM différentes ont été envisagées. La plus petite consiste en 37 atomes dont le substrat, la plus grande, contient 275 atomes pour inclure les molécules d'eau dans une sphère de 10 Å centrée sur le substrat. Diverses approches ont été utilisées pour décrire la région QM : la méthode semi-empirique AM1, les fonctionnelles BP86 et B3LYP. Ces approches QM ont été combinées avec le champ de force CHARMM pour la région MM. Les profils énergétiques et la géométrie du centre actif dans les différents intermédiaires et états de transition sont qualitativement insensibles aux variations dues aux choix :

- de la méthode QM,

- du traitement de la zone frontière entre les deux régions QM et MM.

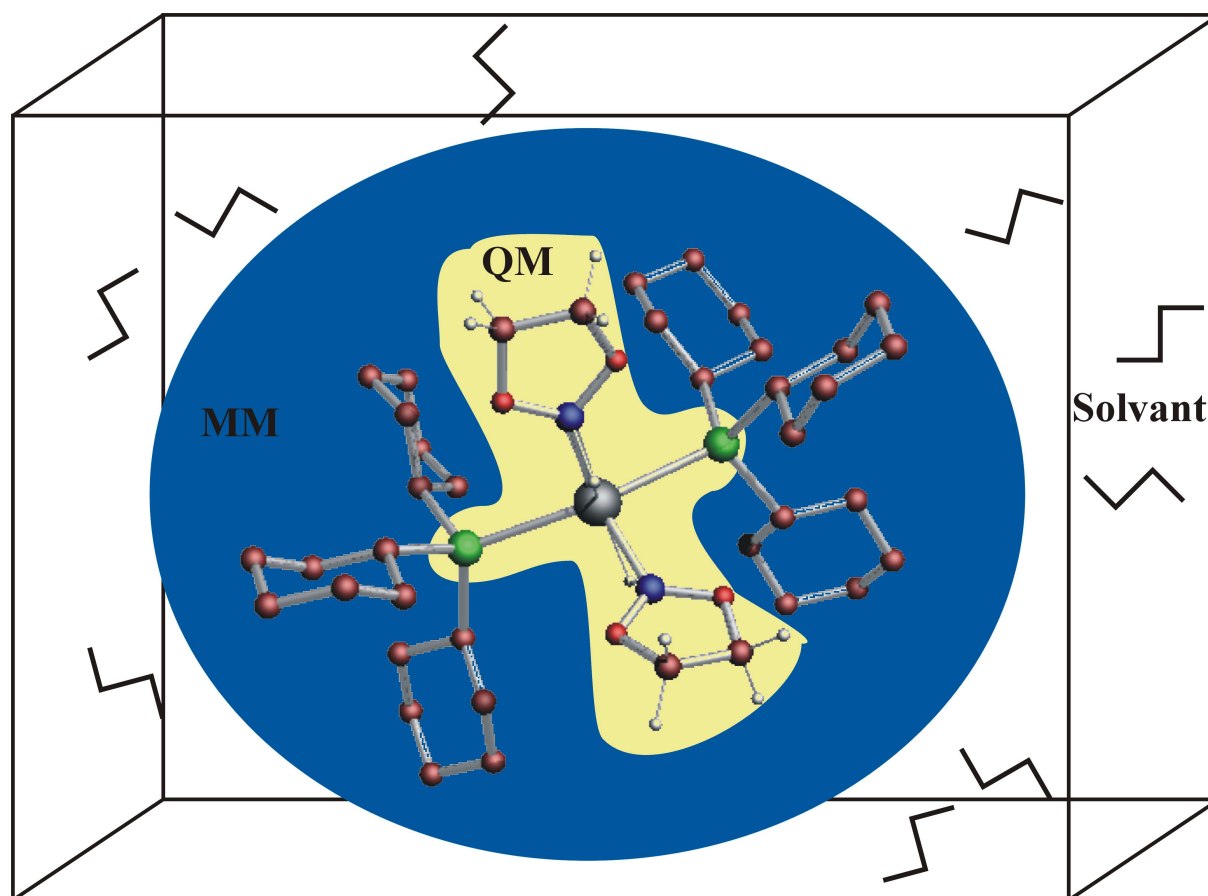


FIG. 3.1 – Représentation schématique des différents type de partition en sous-sytèmes. *Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogènes des cyclohexyles du complexe de ruthénium Ru(II) ne sont pas représentés. Le ruthénium est complexé par deux cyclohexyles, deux pinacol-boranes et deux hydrures. Dans l'isomère choisi, un pinacol-borane et un hydrure se complexent sous la forme dihydroborate.*

Je commencerai par un court exposé sur la mécanique moléculaire. Ensuite, je décrirai diverses méthodes hybrides, leurs différences, leurs domaines d'application. Enfin, j'exposerai les travaux préliminaires entrepris pour une utilisation de la méthode des EGP dans le traitement des interactions entre les sous-systèmes en QM/MM.

3.2 Mécanique moléculaire

La surface d'énergie potentielle exacte pour des systèmes contenant des milliers d'atomes est impossible à obtenir. Elle est modélisée en mécanique moléculaire par une surface empirique extrapolée à partir de données expérimentales : distances d'équilibre de liaison issues de la diffraction des rayons X, constantes de forces issues de la spectroscopie infra-rouge ou de calculs *ab initio*... Toute molécule est constituée de divers atomes (ou unités), la cohésion de l'ensemble est le résultat d'interactions répulsives et attractives entre les atomes. Alors que les électrons sont le ciment de la liaison chimique, en mécanique moléculaire, les interactions sont modélisées par un système purement régi par les lois de la mécanique newtonienne sans prendre en considération la nature quantique des interactions électrons-électrons, électrons-noyaux et noyaux-noyaux. En mécanique moléculaire, les interactions entre atomes sont modélisées par un potentiel scalaire explicite des coordonnées. Les fonctions mathématiques qui décrivent l'énergie potentielle et le jeu de paramètres ajustés sur un ensemble de molécules constituent un champ de forces. L'énergie potentielle est calculée comme une somme de termes énergétiques :

- les termes covalents qui décrivent la structure covalente des molécules : E_{covalent} ,
- les termes d'interactions faibles qui décrivent les interactions entre atomes non-liés : E_{nl} .

$$E_{\text{FF}} = E_{\text{covalent}} + E_{nl} \quad (3.1)$$

avec,

$$\begin{aligned} E_{\text{covalent}} &= E_l + E_\theta + E_\phi + E_\omega \\ E_{nl} &= E_{\text{vdw}} + E_{\text{elstat}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

- E_l , l'énergie de liaison, traduit l'élongation ou le raccourcissement d'une liaison (1) par rapport à sa longueur d'équilibre (l_0). Elle est décrite par un potentiel harmonique. k_l est la constante de force de la liaison.

$$E_l = \sum_l k_l (l - l_0)^2 \quad (3.3)$$

- E_θ , l'énergie d'angle de valence, détermine la quantité d'énergie impliquée par les variations angulaires entre deux liaisons contigües par rapport à l'angle de liaison à l'équilibre.

$$E_\theta = \sum_\theta k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.4)$$

- E_ϕ , l'énergie de torsion, rend compte des changements d'énergie dus à la rotation autour des liaisons covalentes. Elle est décrite par des fonctions périodiques dans lesquelles k_ϕ est la constante de force, n , le paramètre de multiplicité et δ , la phase de l'angle dièdre.

$$E_\phi = \sum_\phi k_\phi (1 + \cos(n\phi + \delta)) \quad (3.5)$$

- E_ω , l'énergie de torsion impropre est ajoutée pour maintenir la planéité des cycles aromatiques, ou pour maintenir la chiralité.

$$E_\omega = \sum_\omega k_\omega (\omega - \omega_0)^2 \quad (3.6)$$

- E_{nl} , l'énergie d'interaction entre deux atomes non liés. Ce terme rend compte de plusieurs contributions à l'énergie. D'abord, il contient un terme d'énergie de van der Waals qui peut être modélisé par un potentiel de type Lennard-Jones ou un potentiel de Buckingham (E_{vdw}). Ensuite, on trouve un terme d'énergie électrostatique souvent représenté par un potentiel coulombien (E_{elstat}).

Tous les champs de force n'inclut pas explicitement de termes énergétiques spécifiques des liaisons hydrogène. Elles sont traitées implicitement par une paramétrisation des termes de van der Waals et d'énergie électrostatique pour les atomes étant susceptibles

de participer à une liaison hydrogène. L'énergie E_{FF} est fonction des différentes énergies représentant une déformation moléculaire à partir d'une géométrie arbitraire de référence qui varie d'un champ de force à l'autre. Il existe une grande diversité de champs de force chacun adapté à des applications spécifiques. Nous en citons simplement quelques uns :

- AMBER ², protéines et acides nucléiques [83];
- CHARMM ³, protéines [84];
- MM2/MM3 ⁴, molécules organiques de petites et moyennes tailles. Une de leurs particularités est d'attribuer, pour le calcul du terme électrostatique, un moment dipolaire de liaison à chaque liaison au lieu d'une charge à chaque atome [85];
- UFF ⁵, propose des paramètres pour l'ensemble du tableau périodique. Calculer des molécules combinant toujours plus d'atomes de types différents a motivé la mise au point du champ de force UFF [87].

TIP3P, et SPC/E ⁶ sont des modèles basés sur des champs de forces pour traiter les effets de solvant [86].

La description harmonique des liaisons est une bonne description au voisinage de la distance d'équilibre. Cependant, la forme du champ de forces covalent exclut la possibilité de formation ou de rupture des liaisons. Par exemple, la mécanique moléculaire n'est pas adaptée à l'étude des actes élémentaires, des transferts de protons. Les approches hybrides entre mécanique quantique et mécanique moléculaire permettent de traiter de manière explicite par une approche quantique le centre actif du problème.

²Assisted Model Building with Energy Refinement

³Chemistry HARvard Molecular Mechanics

⁴Molecular Mechanics

⁵Universal Force Field

⁶Single Point Charge-Extended

3.3 Diverses méthodes de QM/MM

La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps dans l'approximation de Born-Oppenheimer en QM/MM pour la région traitée en mécanique quantique mène à la détermination de l'énergie E du système S et à la fonction d'onde associée Ψ . Cette dernière est fonction des coordonnées électroniques \mathbf{r}_i et dépend paramétriquement des positions \mathbf{R}_A des noyaux de la région QM et des positions \mathbf{R}_α des atomes de la région MM.

L'hamiltonien du système s'écrit

$$\hat{H}(S) = \hat{H}_{\text{QM}}(I) + \hat{H}_{\text{QM/MM}}(I, O) + V_{\text{MM}}(O) \quad (3.7)$$

avec I pour les particules de la région QM, O pour les particules de la région MM et (I,O) pour les particules appartenant à l'intersection des deux régions. Les divers termes de l'équation 3.7 se développent :

$$\hat{H}_{\text{QM}} = - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^M \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.8)$$

$$\hat{H}_{\text{QM/MM}}^{\text{noncovalent}} = - \sum_i^N \sum_\alpha^{\text{MM}} \frac{q_\alpha}{r_{i\alpha}} + \underbrace{\sum_A^M \sum_\alpha^{\text{MM}} \frac{Z_A q_\alpha}{R_{A\alpha}}}_{V_{\text{QM/MM}}^{\text{elstat}}} + \underbrace{\sum_A^M \sum_\alpha^{\text{MM}} \left[\frac{A_{A\alpha}}{R_{A\alpha}^{12}} - \frac{B_{A\alpha}}{R_{A\alpha}^6} \right]}_{V_{\text{QM/MM}}^{\text{vdw}}} \quad (3.9)$$

$$V_{\text{MM}} = E_{\text{covalent}} + E_{\text{nl}} \quad (\text{cf. paragraphe précédent})$$

L'hamiltonien d'interaction $\hat{H}_{\text{QM/MM}}(I, O)$ peut être exprimé de façon simple dans le cas d'une séparation entre la région QM et la région MM sans rupture de liaison. Par exemple, la région QM est formée par un soluté et la région MM par les molécules du solvant. Le premier terme de $\hat{H}_{\text{QM/MM}}(I, O)$ est le terme d'interaction électrostatique entre un atome de charge q_α de la région MM et un électron i . Les autres termes de $\hat{H}_{\text{QM/MM}}$ ne dépendent pas des coordonnées électroniques. Le second terme décrit les interactions

coulombiennes entre les charges classiques de la partie MM et les noyaux de la partie QM : c'est un terme de polarisation. Le traitement du terme de polarisation est le plus souvent négligé car il n'est pas simple et conduit à une évaluation coûteuse [88]. Enfin, le troisième terme rend compte des interactions de van der Waals entre les atomes QM et les atomes MM. L'expression de $\hat{H}_{\text{QM/MM}}$ se complique si la frontière est intramoléculaire. Il est alors indispensable de rajouter un terme supplémentaire pour prendre en compte les interactions covalentes entre les atomes de la région QM et ceux de la région MM :

$$\hat{H}_{\text{QM/MM}} = \hat{H}_{\text{QM/MM}}^{\text{noncovalent}} + \hat{H}_{\text{QM/MM}}^{\text{covalent}} \quad (3.10)$$

C'est dans l'expression de l'hamiltonien $\hat{H}_{\text{QM/MM}}(I, O)$ d'interaction entre les deux sous-systèmes que réside les différences entre les méthodes hybrides. L'expression donnée à l'équation 3.9 n'est qu'une proposition.

Le terme de l'hamiltonien $\hat{H}_{\text{QM/MM}}$ qui décrit la polarisation des électrons de la partie QM par charge classique q_α , est le seul inclus dans le processus SCF car contrairement aux autres termes il dépend des coordonnées électroniques. L'hamiltonien effectif s'écrit :

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \hat{H}_{\text{QM}} - \sum_i^N \sum_\alpha^{\text{MM}} \frac{q_\alpha}{r_{i\alpha}} \quad (3.11)$$

Dans le cas où la frontière n'est pas intramoléculaire, l'énergie E du système S s'écrit

$$E = \langle \Psi | \hat{H}^{\text{eff}} | \Psi \rangle + V_{\text{QM/MM}}^{\text{elstat}} + V_{\text{QM/MM}}^{\text{vdw}} + V_{\text{MM}} \quad (3.12)$$

3.3.1 Systèmes soluté/solvant – macromolécules

Pour une réaction impliquant des molécules relativement petites en solution, le choix des différentes régions est simple. La région traitée en QM regroupe les molécules participant à la réaction, les molécules du solvant constituent la région MM. Le soluté est traité au niveau *ab initio* ou DFT. Les modèles de solvant sont nombreux : rigides ou flexibles,

polarisables ou non, à charges fluctuantes. La situation est plus délicate lorsque le centre actif d'intérêt appartient à une macromolécule (une enzyme, une protéine), à une surface, ou encore à un solide (cf. Fig. 3.1). Dans ce cas, différentes parties de la molécule relèvent pour le calcul de régions distinctes. Ainsi, entre les atomes des diverses régions, des liaisons covalentes peuvent exister. Il n'est pas possible de simplement tronquer ces liaisons. En effet, laisser des orbitales moléculaires à moitié occupées compromet la description de la configuration électronique de la région QM. Par conséquent, plusieurs outils ou méthodes existent pour traiter le problème des liaisons frontières pendantes.

3.3.2 Jonction entre les régions QM et MM pour les macromolécules

Dans ces conditions, on introduit un nouveau terme à l'hamiltonien $\hat{H}_{\text{QM/MM}}^{\text{noncovalent}}$ de l'équation 3.9 pour rendre compte des interactions covalentes entre les atomes QM et les atomes MM et saturer la région QM pour éviter les liaisons pendantes (cf. équation 3.10). Pour calculer la contribution à l'énergie du terme $\hat{H}_{\text{QM/MM}}^{\text{covalent}}$, on doit d'abord faire le choix de la frontière. La structure électronique locale doit nous guider dans ce choix. Il faut :

- éviter que des atomes hors de la région QM soient modifiés de façon significative lors de réactions chimiques sur le centre actif.
- que les liaisons séparant les régions QM et MM soient autant que possible indépendantes de leur environnement. Les liaisons simples sont bien adaptées pour remplir ce critère. Les liaisons multiples sont plus sensibles aux effets de polarisation et donc moins adaptées.

Méthode des atomes de liaison

La suggestion la plus simple est de saturer les liaisons pendantes du système quantique par des "atomes de saturation" monovalents ou *link atom*, typiquement des atomes

d'hydrogène [78, 79]. Bien entendu, les propriétés de la liaison saturée par un hydrogène diffèrent de celles de la liaison originale. D'abord, la nouvelle liaison est plus courte dans tous les cas. En outre, les interactions d'échange (répulsion de Pauli) et le potentiel électrostatique des électrons de la partie quantique engendrés en présence de l'hydrogène sont différents de ceux dus à l'atome de départ. Cette distribution dépend des atomes proches de l'atome de départ et absents du calcul QM car attribués à la région MM. Pour palier les inconvénients des atomes d'hydrogène de saturation, on peut utiliser des pseudohalogènes aux propriétés ajustées pour simuler l'atome original [93]. Cependant, cette méthode introduit également des atomes surnuméraires et donc des électrons et des protons supplémentaires qui vont alourdir le calcul QM. De plus, la surface d'énergie potentielle n'a plus les dimensions de celle correspondant au système réel. Antes *et al.* ont développé des "atomes de connection ajustés" qui sont des atomes quantiques auxquels on ajoute des paramètres classiques afin de connecter les deux sous-systèmes pour des calculs QM(semi-empiriques)/MM [80]. Cette démarche rejoint celle des pseudopotentiels ou des pseudo-liaisons [81]. Les méthodes des atomes de liaison offrent une grande flexibilité dans le choix des interactions entre les atomes de la frontière et les atomes des régions QM et MM. En effet, les atomes de la frontière sont des atomes artificiels qui ne font pas partie du système chimique étudié, ils ont pour seules contraintes de fournir la meilleure approximation du système quantique total. Il existe donc plusieurs variantes. Par exemple, dans la version originale de la méthode, les interactions directes électrostatiques entre les atomes de liaison et les charges de la partie MM ne sont pas prises en compte.

Local self consistent field (LSCF)

Lorsque Warshel et Levitt introduisent les calculs hybrides [82], leur solution au problème de la frontière était d'inclure dans le processus SCF une unique orbitale hybride pour chaque atome MM de la jonction. La méthode LSCF ⁷ [89] de Rivail *et al.*

⁷Local Self Consistent Field

reprend et améliore les concepts de Warshel et Levitt. Dans l'approche LSCF, trois orbitales actives pour chaque atome QM de la frontière sont incluses dans le processus SCF, mais la densité gelée d'une quatrième orbitale hybride pointe dans la direction de l'atome MM de la frontière. Cette orbitale est strictement localisée et elle n'est pas incluse dans le processus SCF. Elle agit de façon analogue aux charges q_α (cf. équation 3.9) des atomes MM qui polarise la partie QM du système. La méthode GHO⁸ [90] au lieu de paramétrer la densité de charge des orbitales hybrides pour chaque système, optimise les paramètres de l'atome de la frontière pour reproduire les propriétés de liaison du système QM complet. L'atome frontière du fragment MM est représenté par un potentiel effectif avec une orbitale hybride participant de façon explicite au processus SCF sur la région QM. Dans l'approche GHO, Gao *et al.* ont rendu les orbitales de liaison localisées plus facilement transférables.

Performances

Exceptés les atomes de liaison de la première génération (pas d'interaction avec les charges de la partie MM), les deux types de méthodes atomes de liaison et LSCF donnent des résultats de qualité similaire aucune n'est systématiquement meilleure que l'autre. La méthode des atomes de liaison est la méthode de choix pour traiter les systèmes où la région QM est petite et ceux où l'atome frontière MM porte une charge conséquente. En général, dans tous les autres cas, la qualité des résultats LSCF et atomes de liaison est équivalente, cependant LSCF est plus facile à utiliser car il n'est pas nécessaire d'introduire des contraintes à la frontière pour maintenir la géométrie adéquate [91, 92].

⁸Generalized Hybrid Orbital

3.3.3 ONIOM

La méthode ONIOM⁹ est un peu à part [74, 75]. Cette méthode correspond à un schéma dit soustractif de QM/MM alors que le schéma présenté équation 3.7 est dit additif. En conservant les mêmes notations que l'équation 3.7, le schéma soustractif s'écrit

$$\hat{H}(S) = \hat{H}_{\text{MM}}(S) + \hat{H}_{\text{QM}}(I) - \hat{H}_{\text{MM}}(I) \quad (3.13)$$

Faute de terme de couplage, nous ne devons pas définir ici un hamiltonien $\hat{H}_{\text{QM/MM}}$. ONIOM est une méthode d'extrapolation. On réalise séparément des calculs quantiques (haut niveau de calcul, H) et de mécanique moléculaire (bas niveau, B) pour obtenir $E_{\text{MM}}(S)$, $E_{\text{QM}}(I)$ et $E_{\text{MM}}(I)$. Les énergies et leurs dérivées issues des différents calculs sont ensuite combinées pour engendrer une surface de potentiel pour le système complet. Les interactions entre le centre réactionnel et son environnement ne sont prises en compte que dans $E_{\text{MM}}(S)$. Comme nous travaillons avec un champ de force classique, la fonction d'onde du centre réactif n'est pas polarisée par l'environnement et seuls les effets stériques sont comptabilisés. Facile à mettre en œuvre, ONIOM est appropriée lorsque les effets stériques sont prédominants. Toutefois, si les effets électroniques de l'environnement sur le centre actif sont essentiels à la description du système, il faut se tourner vers une autre méthode de QM/MM ou utiliser comme bas niveau de calcul une méthode également quantique. En effet, l'équation 3.13 peut être généralisée :

$$\hat{H}(S) = \hat{H}_{\text{B}}(S) + \hat{H}_{\text{H}}(I) - \hat{H}_{\text{B}}(I) \quad (3.14)$$

Il est aussi intéressant de penser que l'on peut étendre l'approche ONIOM à un nombre plus important de couches : d'abord une région traitée au niveau MM pour décrire les effets stériques et électroniques de la partie externe du système, puis un niveau de calcul intermédiaire décrivant les effets électroniques des groupes fonctionnels ou des li-

⁹Our N-layered Integrated molecular Orbital/molecular Mechanics approach

gands proches du centre actif, et enfin une méthode précise pour rendre compte de la corrélation électronique sur le centre actif qui est la région la plus importante du système. Les méthodes ONIOM3(B3LYP :HF :MM3) et ONIOM3(CCSD(T) :MP2 :MM3) ont été employées par Svensson *et al.* pour décrire l'addition oxydante du dihydrogène sur $\text{Pt}(\text{P}(t\text{Bu})_3)_2$ [74]. Elles ont donné des résultats sur l'énergie d'activation et sur l'énergie de réaction d'une précision de l'ordre de quelques kcal/mol pour un coût respectivement de 4% et 40% celui du calcul B3LYP.

ONIOM est une généralisation de la méthode IMOMM/IMOMO¹⁰ [76, 77]. La méthode IMOMM/IMOMO est limitée à une partition du système en deux couches. ONIOM étend ce concept à n couches, les calculs avec $n = 2, 3$ étant en pratique les plus répandus (cf. Fig. 3.2).

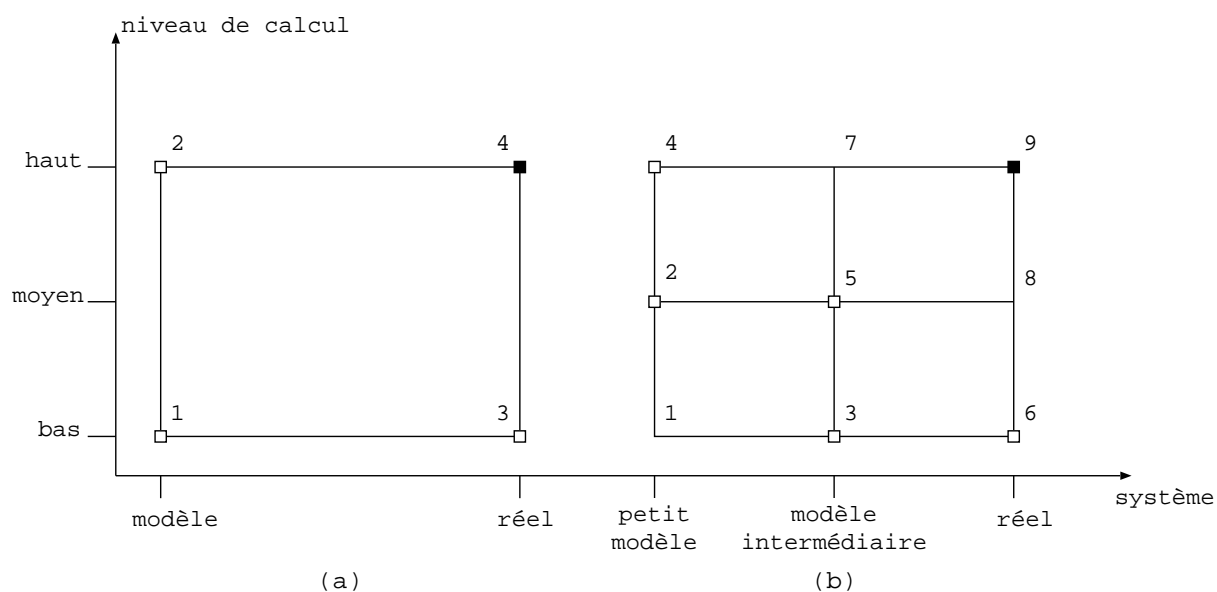


FIG. 3.2 – Représentation schématique de la méthode ONIOM à deux et trois couches. (a) Deux couches : $E_{\text{ONIOM2}} = E_3 - E_1 + E_2$; (b) trois couches : $E_{\text{ONIOM3}} = E_6 - E_3 + E_5 - E_2 + E_4$.

¹⁰Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics method/Integrated Molecular Orbital and Molecular orbital

Optimisations de géométrie

Une fois l'énergie ONIOM définie, les dérivées premières de l'énergie sont faciles à obtenir s'il n'existe aucune liaison entre les diverses couches. Les atomes du système modèle ont les mêmes coordonnées que les atomes correspondants du système réel, même au cours d'une optimisation de géométrie :

$$\frac{\partial E_{\text{ONIOM}_2}(S)}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial E_{\text{B}}(S)}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial E_{\text{B}}(I)}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial E_{\text{H}}(I)}{\partial \mathbf{r}} \quad (3.15)$$

avec \mathbf{r} le 3N-vecteur position des atomes du système.

Si l'on utilise des atomes de liaison qui n'existent pas dans le système réel pour saturer le système modèle le problème de leurs positions se pose. Dans la méthode ONIOM, un atome de liaison est connecté à la couche H (couche traitée au haut niveau de calcul) avec les mêmes valeurs d'angles et d'angles dièdres que l'atome hôte de l'atome de liaison. On note LAH ces atomes de la couche H remplacés par les atomes de liaison dans le système modèle. Il reste à déterminer les distances de liaison entre les atomes de liaison et les atomes de la couche H. On utilise la matrice jacobienne \mathbf{J} qui correspond à la conversion du système de coordonnées du système modèle en celui du système réel. Les dérivées premières de l'énergie ONIOM sont alors

$$\frac{\partial E_{\text{ONIOM}_2}(S)}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial E_{\text{B}}(S)}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial E_{\text{B}}(I)}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{J} + \frac{\partial E_{\text{H}}(I)}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{J} \quad (3.16)$$

Valeur de test, (*S*-value test)

Une des questions difficiles dans l'utilisation de ONIOM est le choix des différentes couches et des niveaux de calcul à appliquer. La première chose est de décider du haut niveau de calcul. En effet, le calcul du système réel à ce niveau est le but à atteindre. Il existe deux cas où les résultats ONIOM convergent vers les résultats ciblés. Le premier cas est lorsque la méthode B est proche de la méthode H. Le deuxième cas est lorsque la taille

du système modèle (I) approche celle du système réel (S). Il y a donc deux possibilités à envisager pour améliorer un calcul ONIOM. Une approche systématique pour trouver une combinaison ONIOM correcte est concevable grâce à la valeur de test. Prenons une énergie relative ΔE , telle qu'une énergie de dissociation ou d'interaction. La valeur de test pour un certain niveau de calcul est définie comme la différence de ΔE entre les systèmes réel et modèle :

$$\Delta S_{\text{niveau}} = \Delta E_{\text{niveau}}(S) - \Delta E_{\text{niveau}}(I) \quad (3.17)$$

En utilisant ΔS , on peut écrire l'erreur ΔD de l'extrapolation ONIOM, ΔE_{ONIOM2} , par rapport au calcul-cible $\Delta E_{\text{H}}(S)$:

$$\begin{aligned} \Delta D &= \Delta E_{\text{H}}(S) - \Delta E_{\text{ONIOM2}} \\ &= [\Delta E_{\text{H}}(S) - \Delta E_{\text{H}}(I)] - [\Delta E_{\text{B}}(S) - \Delta E_{\text{B}}(I)] \\ &= \Delta S_{\text{H}} - \Delta S_{\text{B}} \end{aligned} \quad (3.18)$$

En pratique, on cherche à reproduire les résultats des calculs cibles pour une série de composés. Obtenir $\Delta E_{\text{H}}(S)$ exige le calcul au haut niveau de calcul sur le système réel, c'est-à-dire, le calcul coûteux que l'on veut éviter grâce à ONIOM. L'idée est en fait de calculer les valeurs ΔS à différents niveaux y compris au haut niveau de calcul, mais seulement sur une série test de plus petits composés que le système envisagé. Les valeurs ΔS_{H} pour ce jeu de composés sont comparées à des valeurs de ΔS correspondant à des potentiels bas niveaux de calcul. La méthode la plus proche de la valeur ΔS_{cible} donnera les résultats ONIOM les plus précis. On peut donc calibrer la méthode ONIOM sur un jeu de molécules plus petites que la molécule d'intérêt.

3.4 EGP et méthodes hybrides

3.4.1 Méthodes de QM/MM et EGP

Utiliser la méthode des EGP pour saturer les liaisons pendantes à la frontière QM/MM s'apparente aux méthodes LSCF et GHO [114]. L'opérateur \hat{W}^{EGP} vient s'ajouter à l'hamiltonien effectif de l'équation 3.11 :

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \hat{H}_{\text{QM}} - \sum_i^N \sum_{\alpha}^{\text{MM}} \frac{q_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \hat{W}^{\text{EGP}} \quad (3.19)$$

La méthodologie des EGP crée des groupements fictifs qui se comportent comme les groupements réels correspondants. Ces groupes sont transférables et, une fois extraits, ils peuvent saturer une frontière en QM/MM aussi bien que réduire un calcul purement QM. Etablir la stratégie QM_{EGP}/MM ne nous contraint pas à reparamétrer les champs de force puisque les vrais atomes seront réintroduits pour calculer les termes classiques de l'hamiltonien $\hat{H}_{\text{QM/MM}}$.

3.4.2 ONIOM et EGP

ONIOM a été notre point de départ à l'utilisation des EGP dans le cadre d'un calcul hybride. Ce choix a été guidé d'une part par la simplicité de l'implémentation de l'algorithme ONIOM, d'autre part par la possibilité de tester au préalable les performances possibles d'un couplage QM_{EGP}/MM. En effet, sans implémentation supplémentaire à celle de la méthode EGP dans une série de programmes de calcul de chimie quantique comme GAUSSIAN98 on peut réaliser les trois calculs indépendants que requiert ONIOM2 à chaque pas d'optimisation de géométrie. Nous allons détailler notre démarche dans la suite de ce chapitre en traitant l'agrégat de silicium hydrogéné Si₂₆H₅₄.

Introduction

Nous avons travaillé sur les molécules Si_2H_6 , Si_8H_{18} et $\text{Si}_{26}\text{H}_{54}$ (cf. Fig. 3.4). Leurs géométries ont été optimisées au niveau Hartree-Fock. Les variations de la distance centrale $\text{X}_3\text{Si-SiX}_3$ au sein des agrégats précédents sont examinées. On constate que cette distance croît avec la taille des substituants X : $\text{X} = \text{H}, \text{SiH}_3, \text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ ¹¹. Elle passe de 2.376 à 2.401 et 2.562 Å respectivement. Cette augmentation de la longueur de liaison peut être en partie expliquée par l'importance croissante des effets stériques. Pour les deux dernières molécules précédentes, nous avons remplacé les silyles terminaux par des pseudopotentiels $\text{Si}^\#$. Pour l'agrégat Si_8H_{18} , l'élongation de la liaison Si-Si centrale est bien décrite grâce au modèle $\text{Si}_2\text{Si}_6^\#$: on obtient une longueur de liaison de 2.420 Å au lieu de 2.401 Å. Au contraire, pour ce qui est de l'agrégat $\text{Si}_{26}\text{H}_{54}$, le modèle $(\text{Si}_3^\#\text{Si})_3\text{Si-Si}(\text{SiSi}_3^\#)_3$ donne la liaison centrale trop courte : 2.400 Å à comparer à 2.562 Å dans le système réel. Le pseudopotentiel $\text{Si}^\#$ rend compte des effets électroniques mais ne permet pas de description stérique correcte des hydrogènes des silyles substitués par $\text{Si}^\#$. Les courbes de la figure 3.3 représentent les variations de l'énergie totale en fonction de la longueur de la liaison Si-Si centrale de l'agrégat Si_8H_{18} avec et sans EGP pour modéliser les silyles terminaux. Lorsque les minima des deux courbes sont superposés, les deux courbes sont quasiment confondues. On constate alors qu'à toute distance R autour de la position d'équilibre, l'énergie totale de $\text{Si}_2\text{Si}_6^\#$ est systématiquement plus grande d'une constante $\delta \approx 29.8$ hartree :

$$\forall R, E_{\text{EGP}} = E_{\text{ref}} + \delta \quad (3.20)$$

Cette relation est strictement généralisable aux $3N - 6$ degrés de liberté de la partie active à condition que chaque fragment spectateur reste gelé. En effet, le pseudogroupe permet de simuler les effets du vrai groupe sur la partie active mais, d'une part, les

¹¹noté Tss= trisilylsilyle

pseudosilyles $\text{Si}^\#$ ne peuvent pas rendre compte des fluctuations des hydrogènes du vrai groupe SiH_3 et, d'autre part, aucun terme ne permet de décrire les variations de la distance partie active-pseudopotentiel.

Modèles pour les calculs ONIOM2

Pour étudier en ONIOM2 le système réel $\mathcal{R} = \text{Si}_{26}\text{H}_{54}$ (cf. Fig. 3.4a), on choisit deux systèmes modèles différents : $\mathcal{M}_1 = \text{Si}_2\text{H}_6$ (Fig. 3.4b) et $\mathcal{M}_2 = \text{Si}_8\text{H}_{18}$ (Fig. 3.4c). La liaison Si-Si centrale est la partie active de notre système. Nous allons travailler avec le champ de force UFF [87] et la méthode *ab initio* Hartree-Fock. En ONIOM2(HF :UFF), lorsqu'on utilise le modèle le plus gros (\mathcal{M}_2), la distance Si-Si centrale est trouvée égale à 2.564 Å à comparer à 2.562 Å pour le calcul de référence. Avec le modèle \mathcal{M}_1 , la distance Si-Si devient un peu trop longue à 2.595 Å. Le modèle \mathcal{M}_2 permet d'obtenir de meilleurs résultats mais coûte plus cher en temps de calcul. Un pseudogroupe $\text{Si}^\#$ coûte autant qu'un atome d'hydrogène, ainsi en utilisant des pseudosilyles dans le calcul Hartree-Fock, nous allons abaisser le coût numérique au niveau d'un calcul ONIOM2 avec le modèle \mathcal{M}_1 . Pour coupler EGP et méthode ONIOM, on postule que SiH_3 est équivalent à $\text{Si}^\#$. Nous allons donc travailler avec les systèmes suivants :

- le système réel \mathcal{R} ;
- le système modèle de la partie quantique, $\mathcal{M}_{2,\text{EGP}}, \text{Si}_2\text{Si}_6^\#$;
- le système modèle de la partie traitée en mécanique moléculaire, \mathcal{M}_2 .

L'énergie extrapolée ONIOM2(QM_{EGP} :MM) pour l'agrégat $(\text{Tss})_3\text{Si-Si}(\text{Tss})_3$ s'écrit :

$$E_{\text{ONIOM2,EGP}}(\mathcal{R}) = E_{\text{MM}}(\mathcal{R}) + E_{\text{QM}}(\mathcal{M}_{2,\text{EGP}}) - E_{\text{MM}}(\mathcal{M}_2) \quad (3.21)$$

Au paragraphe précédent, nous avons montré que l'énergie EGP est décalée d'une constante δ par rapport à l'énergie du système complet à chaque distance autour de la position d'équilibre. De plus, dans notre cas, la fluctuation des positions des atomes d'hy-

drogène qui n'est pas reproduite par l'EGP Si[#] a un effet négligeable sur la partie active. Quoi qu'il en soit, la relation (3.20) n'est plus exacte : $E_{\text{QM}}(\mathcal{M}_{2,\text{EGP}}) \approx E_{\text{QM}}(\mathcal{M}_2) + \delta$. On peut donc écrire :

$$E_{\text{ONIOM2,EGP}}(\mathcal{R}) \approx E_{\text{MM}}(\mathcal{R}) + [E_{\text{QM}}(\mathcal{M}_2) + \delta] - E_{\text{MM}}(\mathcal{M}_2) \quad (3.22)$$

Résultats

Le couplage des méthodes ONIOM et EGP n'est pas encore implémenté mais nous pouvons néanmoins vérifier les principes proposés ci-dessus. En effet, prenons l'évolution de l'énergie $E_{\text{ONIOM2}}(\mathcal{R})$ au cours d'une optimisation de géométrie comme référence avec \mathcal{M}_2 comme système modèle. A chaque pas d'optimisation, nous relevons les coordonnées des atomes de silicium communs à \mathcal{R} et à \mathcal{M}_2 . Nous calculons alors l'énergie $E_{\text{QM}}(\mathcal{M}_{2,\text{EGP}})$, et par trois calculs indépendants, nous pouvons obtenir $E_{\text{ONIOM2,EGP}}(\mathcal{R})$. Sur le graphe 3.5, les courbes représentatives de $E_{\text{QM}}(\mathcal{M}_2)$ et de $E_{\text{QM}}(\mathcal{M}_{2,\text{EGP}})$ sont quasi parallèles ainsi que les courbes représentatives de $E_{\text{ONIOM2}}(\mathcal{R})$ et de $E_{\text{ONIOM2,EGP}}(\mathcal{R})$. Les différences observées, le non-exact parallélisme des courbes surtout lors les premiers pas d'optimisation s'expliquent par le mouvement des atomes d'hydrogène du modèle \mathcal{M}_2 . La valeur référence de la distance centrale Si-Si est de 2.562 Å, le minimum trouvé au pas 14 pour l'énergie $E_{\text{ONIOM2}}(\mathcal{R})$ correspond à une longueur de liaison de 2.564 Å. En revanche, le minimum atteint au pas 5 pour l'énergie $E_{\text{ONIOM2,EGP}}(\mathcal{R})$ correspond à une liaison un peu longue à 2.566 Å. Nous nous attendons donc à ce qu'une réelle optimisation de géométrie en ONIOM2_{EGP} donne des résultats de qualité comparable avec ONIOM2 mais pour un coût réduit du fait de l'utilisation des EGP.

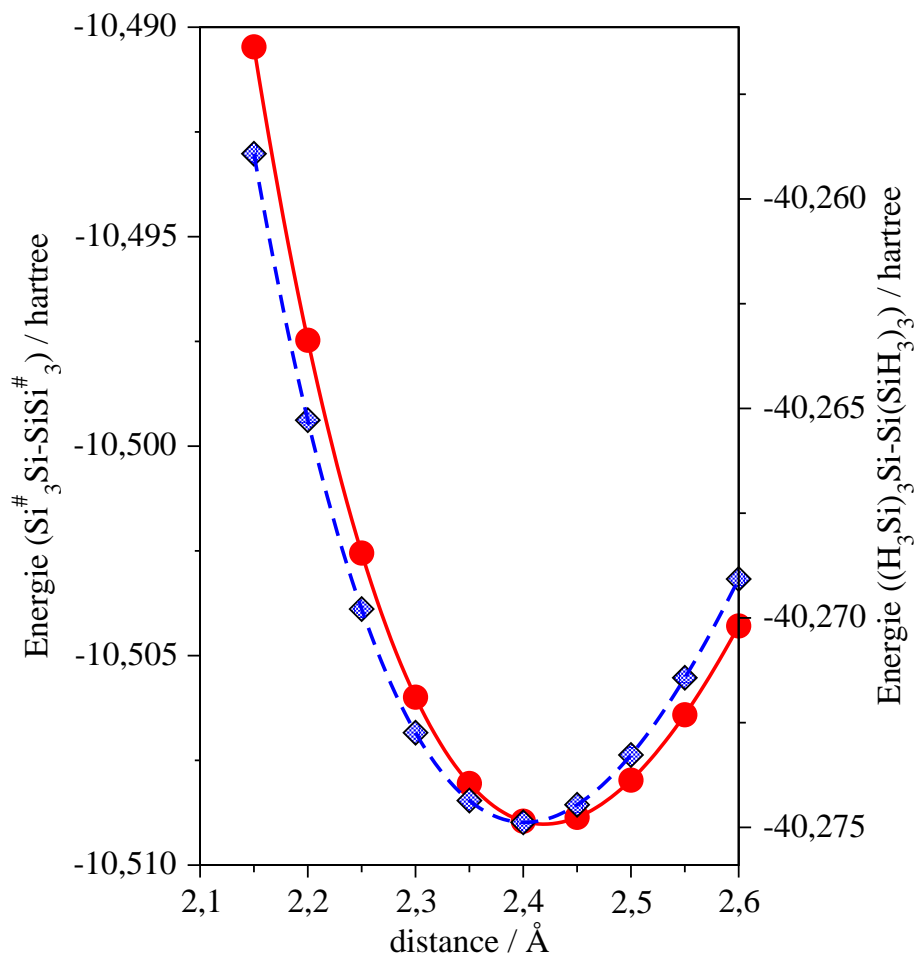


FIG. 3.3 – Comparaison de l'énergie (en hartree) de $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{Si-Si}(\text{SiH}_3)_3$ (en pointillés) et de $\text{Si}_3^{\#}\text{Si-SiSi}_3^{\#}$ (en trait plein) en fonction de l'élongation de la distance de la liaison Si-Si centrale.

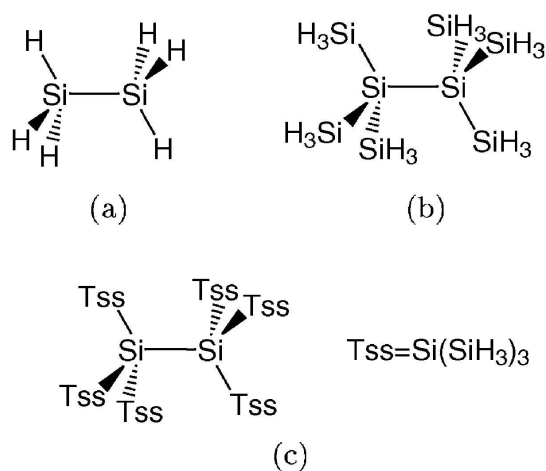


FIG. 3.4 – (a) Si_2H_6 , système modèle \mathcal{M}_1 ; (b) Si_8H_{18} , système modèle \mathcal{M}_2 ; (c) $Si_{26}H_{54}$, système réel \mathcal{R} .

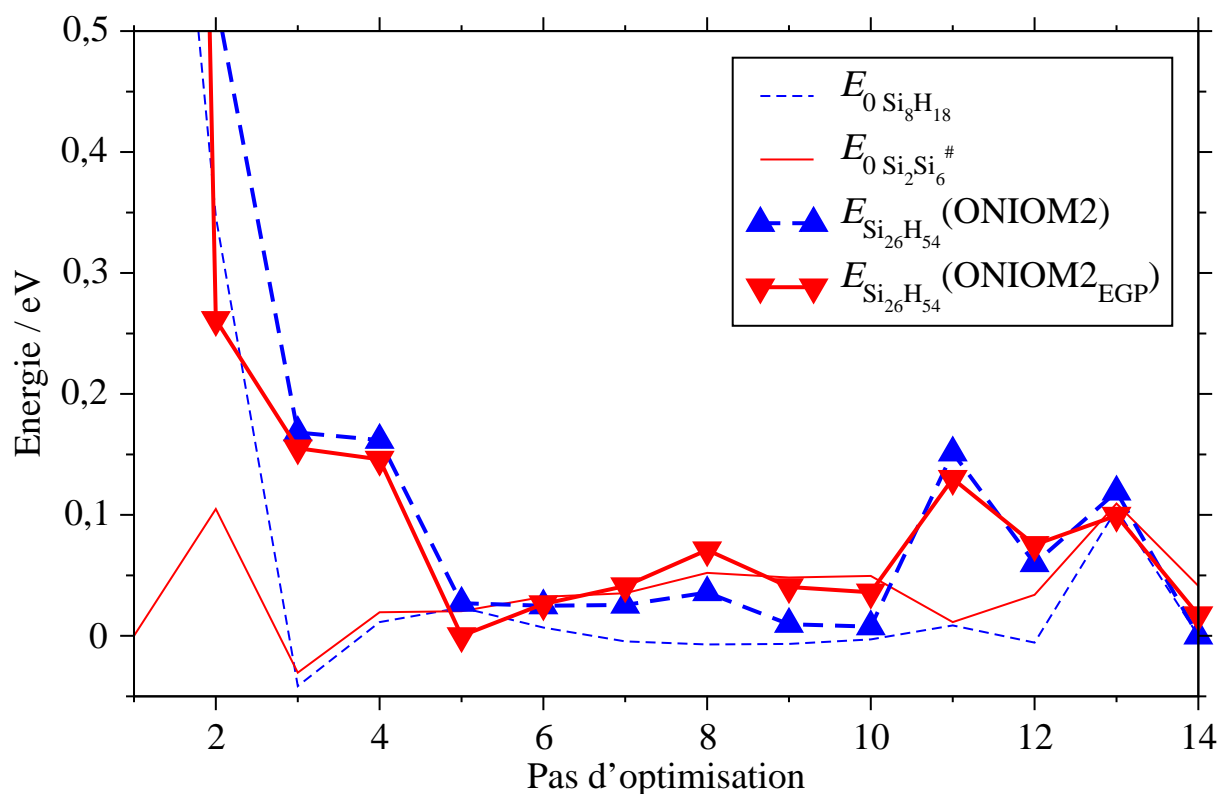


FIG. 3.5 – Energies Hartree-Fock de deux modèles \mathcal{M}_2 et $\mathcal{M}_{2,EGP}$ et énergies ONIAM2 correspondantes en fonction du nombre de pas d'optimisation. L'origine de l'axe des ordonnées correspond à l'énergie minimum pour chacun des systèmes.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la mise au point des groupements EGP dont nous avons montré ce qu'ils pourraient apporter à la description des liaisons qui constituent la frontière entre les parties quantique et classique dans des méthodes hybrides QM/MM ou ONIOM. Paramétrer le champ de force classique pour les EGP n'est pas nécessaire car on postule que le pseudogroupe EGP est équivalent au groupe qu'il remplace. Nous devons simplement nous attacher à remettre en place tous les atomes nécessaires pour le calcul en champ de force. Prenons un exemple, un pseudosilyle est un pseudoatome positionné à l'emplacement de l'atome de silicium du vrai groupe SiH_3 , ainsi il ne reste pas de trace de la position des trois hydrogènes qu'il va falloir réintroduire dans un calcul de mécanique moléculaire pour prendre en compte leurs effets stériques. Il en va de même si la méthode hybride que nous utilisons combine uniquement des méthodes *ab initio* ou DFT, les hydrogènes étant alors réintroduits au bas niveau de calcul pour récupérer les effets stériques mais aussi électroniques qu'ils engendrent. Par ailleurs, on peut envisager l'utilisation de la méthode $\text{ONIOM}_{2\text{EGP}}$ comme une alternative à ONIOM_3 . La couche intermédiaire peut être remplacée par l'utilisation des EGP pour saturer les liaisons pendantes de la couche au haut niveau de calcul.

Chapitre 4

Pourquoi BCl_3 est-il un acide de Lewis plus fort que BF_3 par rapport aux bases fortes comme NH_3 ?

Je vais dans ce chapitre présenter les méthodes de partition basées sur les idées de Morokuma et Ziegler dont découle la méthode implémentée dans la suite des programmes ADF et utilisée dans ce travail. Ensuite je citerai quelques autres méthodes existantes avant de montrer l'utilisation concrète de la méthode à l'aide d'une étude sur l'acidité de Lewis de BCl_3 et BF_3 .

4.1 Méthodes de décomposition de l'énergie d'interaction

L'énergie de dissociation D_e d'un système AB en deux fragments A et B est la quantité positive définie par

$$D_e = -(\Delta E_{\text{prep}} + \Delta E_{\text{int}}) \geq 0$$

La figure 4.1 illustre la signification des quantités ΔE_{int} , ΔE_{prep} et D_e pour la molécule AB :

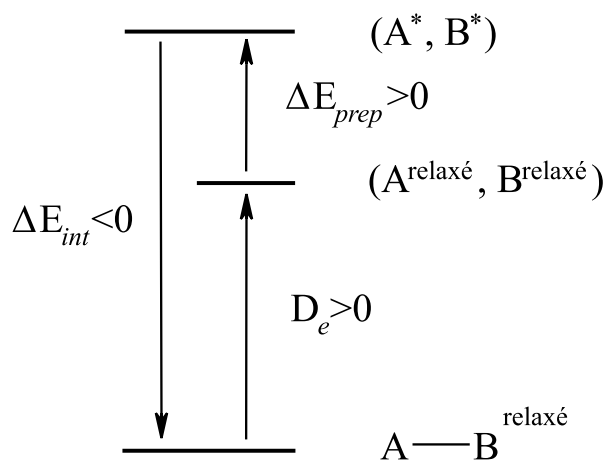


FIG. 4.1 – Schématisation de la relation entre l'énergie d'interaction ΔE_{int} , l'énergie de préparation ΔE_{prep} et l'énergie de liaison D_e . *Géométrie gelée, i.e., géométrie du fragment au sein du complexe.

L'énergie de préparation, ou énergie de déformation, ΔE_{prep} est l'énergie nécessaire pour promouvoir les fragments A et B de leur géométrie d'équilibre et leur état électronique fondamental à leur géométrie et à leur état électronique dans la molécule AB. ΔE_{int} est l'énergie d'interaction entre les deux fragments préparés dans la molécule. Dès 1957, Coulson propose de diviser l'énergie totale en différentes contributions pour rationaliser les phénomènes qui entrent en jeu dans les liaisons [57]. L'objectif des méthodes de partition de l'énergie d'interaction est la compréhension de l'origine des interactions moléculaires. Les différentes contributions à ΔE_{int} sont les termes suivants : électrostatique ΔE_{elstat} , polarisation ΔE_{pol} , répulsion d'échange ou de Pauli ΔE_{Pauli} , transfert de charge ΔE_{TC} . Il est important de noter ici que ces méthodes sont basées sur une description monodéterminantale des systèmes et que la définition des différents termes n'est pas unique.

En 1971, avec l'analyse baptisée EDA ¹, Morokuma définit, dans le cadre de la théorie Hartree-Fock, des fonctions d'ondes construites à partir de celles des deux fragments isolés. Ensuite, il calcule les termes énergétiques associés qui vont permettre d'accéder à ΔE_{elstat} , ΔE_{pol} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{TC} . L'analyse dite ETS ² qui a vu le jour à la même époque qu'EDA, est due à Ziegler et Rauk. Elle est similaire à l'analyse faite par Morokuma mais s'appuie sur la définition de densités électroniques et non pas de fonctions d'onde pour calculer les termes énergétiques associés et atteindre les différentes contributions.

Je discuterai dans un premier temps de la méthode EDA, puis je présenterai la méthode mise en œuvre dans le programme ADF. Enfin, je commenterai brièvement d'autres schémas de partition de l'énergie d'interaction.

4.1.1 Analyse EDA

Dans les paragraphes suivants, \mathcal{A} indique que la fonction d'onde est antisymétrisée pour respecter le principe de Pauli. Pour plus de simplicité, désormais A^* et B^* , les

¹Energy Decomposition Analysis [58]

²Extended Transition-State [59]

fragments gelés (i.e., dans la géométrie du fragment au sein du complexe, cf. Fig. 4.1) seront notés A et B. La fonction d'onde Hartree-Fock du fragment isolé A est $\mathcal{A}\Psi_A^0$, l'énergie correspondante est E_A . $\mathcal{A}\Psi_B^0$ et E_B sont définies de même pour le fragment B. La somme de E_A et E_B est notée E_0 . La molécule AB a pour fonction d'onde $\mathcal{A}\Psi_{AB}$ et l'énergie de la molécule est E_{AB} , ainsi

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{AB} - E_0$$

La figure 4.2 schématise les mélanges d'OM en jeu dans les différents termes de l'énergie d'interaction. Je vais détailler ces termes à présent.

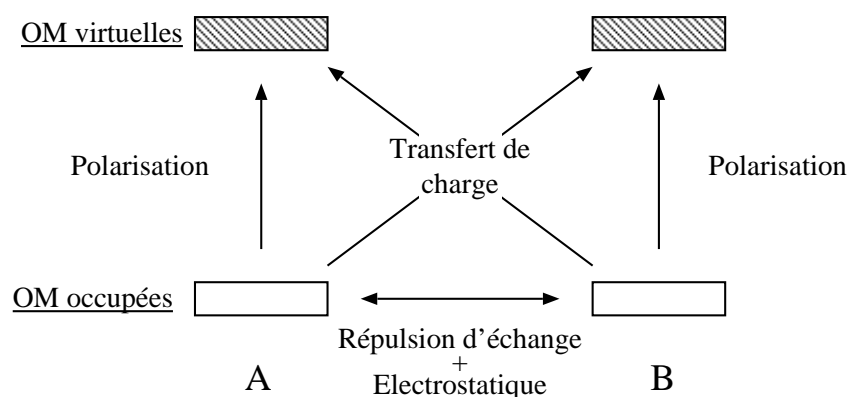


FIG. 4.2 – Représentation schématique des différentes contributions à l'interaction moléculaire.

Energie électrostatique L'énergie électrostatique d'interaction est l'interaction entre les distributions électroniques non perturbées des deux fragments A et B. Cette contribution inclut les interactions entre toutes les charges permanentes et les multipôles, comme les interactions dipole-dipole, dipole-quadrupole... Cette interaction peut être attractive ou répulsive. On la détermine en considérant la fonction d'onde Ψ_1 , produit de Hartree entre les fonctions d'onde non perturbées des fragments A et B isolés.

$$\Psi_1 = \mathcal{A}\Psi_0^A \mathcal{A}\Psi_0^B$$

E_1 est l'énergie associée à cette fonction d'onde. Elle est égale à la différence entre E_1 et E_0 :

$$\Delta E_{\text{elstat}} = E_1 - E_0$$

Remarque. La fonction d'onde Ψ_1 viole le principe de Pauli, elle n'est pas antisymétrisée. L'échange entre les fragments n'est pas permis, on supprime ainsi le terme de répulsion de Pauli.

Energie de répulsion L'énergie de répulsion de Pauli vient de l'échange d'électrons entre les fragments A et B. C'est une interaction répulsive à courte portée due au recouvrement de la distribution électronique de A avec celle de B. C'est l'interaction entre les orbitales moléculaires occupées qui implique l'échange. On obtient l'énergie de répulsion de Pauli après la définition de la fonction d'onde Ψ_3 , produit de Hartree antisymétrisé des fonctions d'onde de A et de B non perturbées. L'échange entre les électrons de A et de B est permis pour satisfaire le principe de Pauli.

$$\begin{aligned} \Psi_3 &= \mathcal{A}(\mathcal{A}\Psi_A^0 \mathcal{A}\Psi_B^0) \\ &= \mathcal{A}\Psi_1 \end{aligned}$$

E_3 est l'énergie de Ψ_3 à la première itération du processus SCF :

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{Pauli}} &= E_3 - E_1 \\ &= E_3 - \Delta E_{\text{elstat}} - E_0\end{aligned}$$

Energie de polarisation L'énergie de polarisation du fragment A par B est l'effet de la distorsion de la distribution électronique de A par B. Ce terme inclut les interactions entre les charges permanentes ou les multipôles et les multipôles induits, comme dipole-dipole induit, quadrupole-dipole induit... Le terme ΔE_{pol} est la somme de deux contributions :

1. $\Delta E_{\text{pol}}^{\text{A}}$, polarisation de A par B,
2. $\Delta E_{\text{pol}}^{\text{B}}$, polarisation de B par A.

Pour déterminer $\Delta E_{\text{pol}}^{\text{A}}$, on considère la fonction d'onde Ψ_2^{A} , produit de Hartree entre la fonction d'onde non perturbée de B et celle de A perturbée par la présence de B.

$$\Psi_2^{\text{A}} = \mathcal{A}\Psi_{\text{pol}}^{\text{A}}\mathcal{A}\Psi_0^{\text{B}}$$

L'énergie $\Delta E_{\text{pol}}^{\text{A}}$ est obtenue en minimisant les orbitales de A en présence du champ électrostatique dû aux orbitales de B ($\mathcal{A}\Psi_0^{\text{B}}$). Cette minimisation variationnelle consiste à autoriser le mélange occupées/virtuelles des orbitales moléculaires de A, tandis que les virtuelles de B sont exclues de l'espace variationnel. Elle permet d'obtenir $E_2^{\text{A}} = \Delta E_{\text{pol}}^{\text{A}} + E_0 + \Delta E_{\text{elstat}} = \Delta E_{\text{pol}}^{\text{A}} + E_1$:

$$\Delta E_{\text{pol}}^{\text{A}} = E_2^{\text{A}} - E_1$$

De façon identique, on obtient E_2^{B} donc $\Delta E_{\text{pol}}^{\text{B}}$.

Energie de transfert de charge L'énergie de transfert de charge de A vers B est due au transfert de charge de orbitales moléculaires occupées de A vers les orbitales moléculaires virtuelles de B. Pour déterminer $\Delta E_{\text{TC(A}\rightarrow\text{B)}}$, on autorise la délocalisation intermoléculaire en mélangeant les orbitales moléculaires occupées de A avec les orbitales moléculaires virtuelles de B. On obtient alors $\mathcal{A}\Psi_{\text{TC}}^{\text{A}}$. On construit Ψ_4^{A} :

$$\Psi_4^{\text{A}} = \mathcal{A}\Psi_{\text{TC}}^{\text{A}}\mathcal{A}\Psi_0^{\text{B}}$$

L'énergie obtenue est E_4^{A} : $E_4^{\text{A}} = \Delta E_{\text{TC(A}\rightarrow\text{B)}} + E_0 + \Delta E_{\text{elstat}} = \Delta E_{\text{TC(A}\rightarrow\text{B)}} + E_1$, d'où

$$\Delta E_{\text{TC(A}\rightarrow\text{B)}} = E_4^{\text{A}} - E_1$$

Remarque. Un terme correctif est ajouté à $\Delta E_{\text{TC(A}\rightarrow\text{B)}}$ pour palier un problème de non-orthogonalisation d'OM.

Le transfert de charge inverse, noté $\Delta E_{\text{TC(B}\rightarrow\text{A)}}$, est celui provenant des orbitales occupées de B vers les orbitales virtuelles de A. Il est déterminé de façon similaire.

Energie d'interaction – E_{mix} L'énergie d'interaction, ΔE_{int} , est donnée par

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{pol}}^{\text{A}} + \Delta E_{\text{pol}}^{\text{B}} + \Delta E_{\text{TC(A}\rightarrow\text{B)}} + \Delta E_{\text{TC(B}\rightarrow\text{A)}} + E_{\text{mix}}$$

Lorsque l'on ajoute les contributions précédentes, on n'obtient pas exactement l'énergie d'interaction de la molécule AB. On définit le terme E_{mix} par soustraction des contributions précédentes à l'énergie d'interaction. Si E_{mix} domine ΔE_{int} alors la décomposition de l'énergie est peu fiable. Cela est possible pour des interactions très fortes et est amplifié par le fait que toutes les fonctions d'onde exceptée Ψ_3 violent le principe de Pauli. En outre, lorsque l'on ignore la répulsion de Pauli dans le calcul des énergies de polarisation et de transfert de charge, la procédure de minimisation de l'énergie peut aboutir à l'oc-

cupation des orbitales de cœur des sous-systèmes A et B par plus de deux électrons. Par ce biais, EDA est sensible au type et à la taille de la base utilisée. D'autres méthodes qu'EDA se sont affranchies de ce problème, et les notions de polarisation et de transfert de charge n'ont pas une unique définition.

4.1.2 Méthode de partition de l'énergie dans ADF

Les partitions d'énergie présentées dans ce travail ont été réalisées avec la suite de programmes ADF. ADF exécute une décomposition d'énergie et les termes énergétiques calculés en DFT sont les suivants :

- ΔE_{elstat} est définie comme ci-dessus ;
- ΔE_{Pauli} est toujours définie comme ci-dessus ;
- ΔE_{orb} est l'énergie d'interaction stabilisante orbitalaire. Elle correspond à la relaxation des orbitales moléculaires Kohn-Sham de A et de B pour former les orbitales moléculaires de AB. Ce terme contient les énergies de polarisation, de transfert de charge mais il peut également contenir un terme de dispersion (interaction dipole-induit/dipole-induit) car les calculs sont à un niveau corrélé. En fonction du groupe de symétrie de la molécule étudiée, l'énergie d'interaction orbitalaire peut être divisée en contributions des orbitales ayant la symétrie σ , π , δ , etc... Nous verrons cet aspect des choses et son utilité plus en détails dans la suite du chapitre.
- $E_{\text{mix}} = \Delta E_{\text{int}} - \Delta E_{\text{elstat}} - \Delta E_{\text{orb}}$ a la même signification que ci-dessus. Dans les systèmes étudiés par la suite, E_{mix} est une quantité négligeable devant les autres termes.

Le terme électrostatique ΔE_{elstat} peut être associé à la contribution ionique à la liaison et le terme orbitalaire ΔE_{orb} correspond à la contribution covalente à la liaison. Cependant, on doit être prudent car identifier ΔE_{elstat} et ΔE_{orb} aux contributions électrostatique et covalente à la liaison est criticable. ΔE_{orb} contient la polarisation qui ne résulte pas de

l'interaction covalente entre les fragments. En particulier, lorsqu'un des fragments possède des orbitales dans une symétrie et que l'autre fragment n'en a pas, il n'y a pas de mélange possible et donc pas d'interactions covalentes provenant de ces orbitales. Cependant, les énergies de ces orbitales occupées changent à cause d'effets électrostatiques. L'énergie associée à ce changement apparaît dans ΔE_{orb} mais ne peut pas être à proprement parler, interprétée comme une participation à la contribution covalente.

4.1.3 Autres méthodes de partition de l'énergie

Parmi les méthodes alternatives à EDA, on peut citer :

- la méthode RVS ³, due à Stevens et Fink. Elle est pratiquement identique à la méthode CSOV ⁴ de Bagus. Cette méthode est dérivée des types d'analyse EDA et ETS. La différence majeure est que dans le modèle RVS, on ne considère que des fonctions d'onde antisymétrisées. On détermine la somme des termes électrostatique et de répulsion de Pauli comme précédemment. Ensuite, on gèle certaines orbitales occupées et/ou on supprime certaines orbitales virtuelles de l'espace variationnel pour déterminer les termes $\Delta E_{\text{pol}}^{\text{A}}$, $\Delta E_{\text{pol}}^{\text{B}}$, $\Delta E_{\text{TC}(\text{A} \rightarrow \text{B})}$ et $\Delta E_{\text{TC}(\text{B} \rightarrow \text{A})}$. Par ailleurs, les corrections de superposition de base (BSSE) sont intégrées au calcul des différents termes. Le fait d'antisymétriser les déterminants conduit à une réduction du terme E_{mix} . Pour des systèmes en forte interaction, cette analyse est plus performante qu'EDA ;
- la méthode NEDA ⁵ découpe l'énergie d'interaction en composantes électrostatique, de transfert de charge, de polarisation, d'échange et de déformation. Elle est basée sur la méthode des orbitales naturelles (NBO) de Weinhold *et al.* [65]. Elle présente une grande stabilité numérique avec l'augmentation de la taille de la base de calcul.

³Reduced Variational Space [60]

⁴Constrained Space Orbital Variations [61]

⁵Natural Energy Decomposition Analysis [62]

- la méthode SAPT ⁶ a pour origine la théorie des perturbations intermoléculaires (IMPT), développée par Eisenschitz et London [63]. L'idée sous-jacente est que lorsque les interactions intermoléculaires sont faibles, leur effet peut être pris en compte en utilisant la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. Elle a montré son efficacité dans l'étude de systèmes faiblement liés tels que les dimère et trimère d'hélium et dans l'analyse des liaisons de van der Waals.

4.2 Préliminaires à l'étude de l'exemple

4.2.1 Divers types de liaison

Les liaisons de type σ sont de symétrie cylindrique autour de l'axe internucléaire et les électrons d'une liaison σ ont un moment angulaire nul autour de cet axe. Elles peuvent être formées à partir de recouvrements axiaux entre orbitales : s-s, s-p, s-d, p-p, p-d, d-d. Les liaisons de type π résultent du recouvrement latéral de deux orbitales : p-p, p-d, ou d-d. Il existe un plan d'antisymétrie pour le recouvrement formant une liaison π . C'est le plan binodal qui contient l'axe internucléaire. Enfin, les liaisons de type δ sont issues du recouvrement face à face de deux orbitales d. Ces liaisons ont deux plans nodaux perpendiculaires contenant chacun l'axe internucléaire (cf. Fig. 4.3).

La plus grande efficacité du recouvrement entre les orbitales mises en jeu dans une liaison implique que les liaisons σ soient intrinsèquement plus fortes que les liaisons π , qui sont elles-mêmes intrinsèquement plus fortes que les liaisons de type δ .

4.2.2 Types de liaison et groupes de symétrie

Dans cette thèse, de nombreuses liaisons métal-ligand seront analysées par la méthode EDA. Le terme ΔE_{orb} issu de la partition de l'énergie d'interaction selon la méthode EDA

⁶Symmetry-Adapted Perturbation Theory [64]

peut être lui-même subdivisé en contributions de types σ , π et δ . Selon la symétrie du complexe étudié, cette subdivision est possible ou non. Si le complexe est de symétrie C_1 , subdiviser le terme ΔE_{orb} ne sera pas réalisable. Le tableau 4.1 donne pour divers groupes de symétrie à quelles représentations irréductibles les divers types de recouvrement appartiennent.

Le tableau 4.1 montre qu'il n'est pas toujours possible de séparer de façon exacte les contributions σ , π et δ comme il est possible de le faire au sein du groupe C_{4v} . Considérons les problèmes rencontrés lorsque le système étudié est de symétrie C_s mais n'a pas la possibilité de former des liaisons de type δ . Le groupe de symétrie C_s possède seulement deux éléments de symétrie, l'identité E et le plan de symétrie σ_h (cf. Annexes Tab. 4.7). La totalité de la contribution à ΔE_{orb} de type σ se retrouve dans la représentation irréductible A' (cf. Fig. 4.4). Les orbitales moléculaires résultant d'une interaction de type π et ayant σ_h comme plan de symétrie appartiennent à la représentation irréductible A' . Conjointement, les orbitales moléculaires résultant d'une interaction de type π et n'acceptant pas σ_h comme plan de symétrie appartiennent à la représentation irréductible A'' . Par conséquent, les interactions σ et π s'entremêlent. Cependant, on peut faire l'hypothèse que la contribution π appartenant à la représentation irréductible A' est égale à celle de

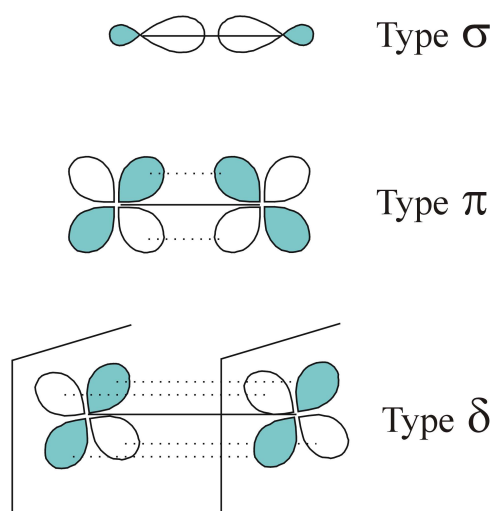


FIG. 4.3 – Un exemple de liaison de chacun des types σ , π et δ .

Groupe de symétrie	Représentations irréductibles	Type de recouvrement
C_s	A'	σ, π, δ
	A''	π, σ
C_{2v}	A ₁	σ, δ
	A ₂	δ
	B ₁	π
	B ₂	π
C_{3v}	A ₁	σ
	A ₂	-
	E	π, δ
C_{4v}	A ₁	σ
	A ₂	-
	B ₁	δ
	B ₂	δ
	E	π
D_{2d}	A ₁	σ
	A ₂	-
	B ₁	δ
	B ₂	σ, δ
	E	π

TAB. 4.1 – Transformation des différents types de recouvrement au sein de plusieurs groupes de symétrie.

la représentation irréductible A'' . On peut alors écrire

$$\Delta E_{\sigma} = \Delta E_{A'} - \Delta E_{A''} \quad (4.1)$$

$$\Delta E_{\pi} = 2\Delta E_{A''} \quad (4.2)$$

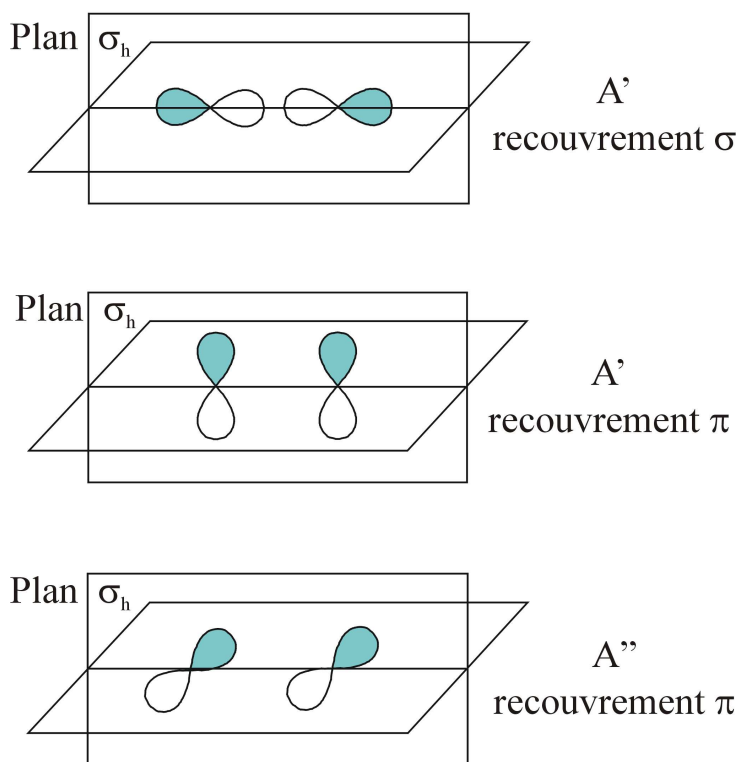


FIG. 4.4 – Transformation des orbitales de types σ et π au sein du groupe C_s .

Il nous a paru important de redéfinir ces concepts pour les utiliser plus aisément et sans ambiguïté dans ce chapitre et tout au long de ce travail.

4.3 Application - acidités de Lewis comparées de BCl_3 et BF_3

4.3.1 Présentation de la polémique

Pour connaître la force relative des acides de Lewis BX_3 , on commence à examiner les électronégativités relatives des halogènes : $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$. L'espèce la plus électronégative draine la charge du bore plus efficacement, ainsi la charge partielle atomique du bore au sein des acides est telle que $0 < q_{\text{B}}(\text{BBr}_3) < q_{\text{B}}(\text{BCl}_3) < q_{\text{B}}(\text{BF}_3)$. De fait, les interactions entre le bore et la paire-libre d'une base de Lewis devraient être favorisées. Plusieurs études expérimentales menées entre autres par Cotton *et al.* montrent que l'acidité de Lewis des trihalogénures de bore par rapport aux fortes bases de Lewis croît dans l'ordre $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ [121]. Dans le groupe de Frenking, des calculs théoriques réalisés sur les complexes donneur-accepteur $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ et $\text{F}_3\text{B-NH}_3$, entre autres, ont montré que l'énergie de dissociation calculée pour $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ est 7.7 kcal/mol plus élevée que celle de $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ [122, 123]. Théorie et expérience s'accordent à dire que l'acidité de BX_3 croît lorsque l'halogène X devient plus lourd. Par conséquent, le déficit d'électrons sur l'atome de bore n'explique pas la force relative des interactions donneur-accepteur dans $\text{X}_3\text{B-NH}_3$. Le comportement des trihalogénures de bore est souvent expliqué par la rétrodonation de charge des orbitales $p\pi$ des halogènes dans celles du bore (cf. Fig. 4.5). La donation de charge des paires-libres $2p\pi$ du fluor dans les orbitales atomiques $2p\pi$ du bore devrait être plus efficace que celle des $3p\pi$ du chlore à cause d'un meilleur recouvrement (S) entre orbitales de même nombre quantique principal, soit $S(2p\pi(\text{B})/2p\pi(\text{F})) > S(2p\pi(\text{B})/3p\pi(\text{Cl}))$.

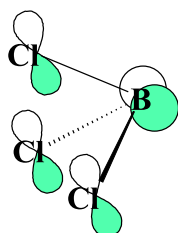


FIG. 4.5 – Rétrodonation des paires-libres $3p\pi$ du chlore dans les orbitales atomiques $2p\pi$ du bore.

Pour étudier la validité du modèle de la retrodonation, Brinck *et al.* ont calculé les intégrales de recouvrement entre les orbitales $p\pi$ des halogènes et du bore. Les efficacités de ces recouvrements dans les molécules BX_3 sont telles que $BF_3 < BBr_3 < BCl_3$ [124, 126]. En outre, une étude de Frenking *et al.* ayant pour but de quantifier le caractère π donneur des halogènes a ordonné les halogènes comme suit : $F < Cl < Br$. On obtient le même classement que Brinck [123].

4.3.2 Diverses approches

Diverses explications ont alors été proposées à la force relative des acides de Lewis BCl_3 et BF_3 . En 1993, Brinck s'applique à éclaircir le problème en utilisant le concept de la capacité de charge [124]. La capacité de charge quantifie l'aptitude d'un atome ou d'un groupe à accepter ou à donner une charge électronique. La capacité de charge κ est estimée à partir du potentiel d'ionisation I et de l'affinité électronique A [127],

$$\kappa = \frac{1}{I - A}$$

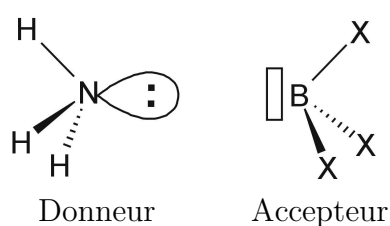
La capacité de charge est à rapprocher le concept de dureté η de Pearson [125] : $\eta = 0.5 \times (I - A)$. Le concept de capacité de charge range les trihalogénures de bore dans l'ordre suivant : $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$, BF_3 est le moins apte à accepter une charge électronique supplémentaire. Brinck explique ce résultat par l'aptitude croissante des halogénures de bore à accommoder un électron additionnel lorsqu'ils deviennent plus gros et plus pola-

risables. Cependant, cette explication va à l'encontre d'études NBO sur les complexes donneur-accepteur, montrant qu'il n'y a aucune corrélation entre la donation de charge et les forces de liaison [122, 128]. Plus récemment, Gillespie *et al.* ont utilisé la théorie du *ligand close-packing* (LCP) pour apporter une réponse au problème [129]. Quand l'acide de Lewis BCl_3 approche une base de Lewis, i.e., un groupe donneur d'électrons, les halogènes sont repoussés du côté opposé au bore mais, alors que les distances B-X s'allongent et que les angles XBX diminuent, les distances X-X restent quasiment constantes ce qui est en accord avec le modèle LCP [130, 131]. Pour Gillespie *et al.*, BF_3 est intrinsèquement un acide de Lewis plus fort que BCl_3 à cause de la charge partielle négative sur le bore plus importante dans BF_3 . La liaison donneur-accepteur plus faible dans $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ que dans $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ est expliquée par une énergie de distortion de BF_3 plus grande que celle de BCl_3 . L'énergie de distortion est l'énergie nécessaire pour promouvoir l'entité BX_3 acceptrice dans sa géométrie d'équilibre D_{3h} à une structure pyramidalisée C_{3v} . Cependant, les énergies de pyramidalisation sont calculées par Gillespie *et al.* comme la différence entre l'énergie de l'état fondamental de BX_3 et l'énergie de la géométrie optimisée avec l'angle XBX gelé à 113.5° . Nous allons montrer par la suite que les énergies de distortion calculées entre l'état fondamental de BX_3 et la structure de BX_3 dans le complexe $\text{X}_3\text{B-NH}_3$ optimisés sont telles que l'énergie de distortion pour BF_3 est plus faible que celle de BCl_3 . Ce résultat est en accord avec les résultats de Brinck *et al.* Par ailleurs, Gillespie *et al.* dérivent la force relative des acides de Lewis du calcul des distances interatomiques B-N bien qu'il ait été prouvé que les longueurs de liaison ne soient pas toujours corrélées avec les énergies de liaison pour les complexes de type donneur-accepteur [122, 128]. Nous allons présenter dans la suite notre approche du problème.

4.3.3 Discussion

Introduction

Dans le but de s'assurer que les conclusions de notre travail ne soient pas dépendantes du niveau de calcul, nous avons optimisé les géométries des molécules au niveau MP2 en conjonction avec les bases 6-311G(d) et cc-pVTZ avec la série de programmes GAUSSIAN98 [136]. Les fréquences vibrationnelles ont été calculées au niveau MP2/cc-pVTZ. En outre, les énergies correspondant aux géométries MP2/cc-pVTZ ont été évaluées au niveau MP2 en conjonction avec la base Aug-cc-pVTZ et au niveau CCSD(T) avec les bases cc-pVTZ et Aug-cc-pVTZ. Nous avons utilisé le programme ADF2.3 pour des calculs de DFT avec les fonctionnelles PW91 et BP86 et les bases TZ2P et QZ4P [138]. Les décompositions de l'énergie d'interaction ont également été menées grâce à ADF2.3. Pour comparer l'acidité relative de BCl_3 et BF_3 par rapport à un acide fort comme NH_3 , mais également pour savoir si l'énergie de déformation du fragment BX_3 est responsable de la plus forte liaison B-N dans $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$, nous avons non seulement calculé les énergies d'interaction et de dissociation des complexes $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ et $\text{F}_3\text{B-NH}_3$, mais aussi mené une analyse EDA. Ici, le choix des fragments est aisé :



Nous rappelons de manière schématique, à l'aide de figure 4.6, la relation entre les différents termes de la décomposition énergétique : énergie de préparation ΔE_{prep} , énergie d'interaction ΔE_{int} et énergie de dissociation D_e .

Les molécules à l'étude ainsi que les fragments choisis pour la décomposition sont de symétrie C_{3v} (cf. Tab. 4.9). Tous les calculs seront effectués au sein de ce groupe. Il

ne nous a pas semblé utile dans notre cas, de considérer les recouvrements de symétrie δ . En effet, seules les fonctions de polarisation des fragments NH_3 et BX_3 possèdent les symétries adéquates pour interagir et engendrer un recouvrement de type δ , mais elles sont énergétiquement trop hautes pour participer à la liaison donneur-accepteur. Les interactions de type σ correspondent à la représentation irréductible A_1 , celles de type π à la représentation E. Une contribution non-nulle à l'énergie d'interaction de la représentation irréductible A_2 correspond à la relaxation des orbitales strictement localisées sur l'un ou l'autre des fragments lorsque les fragments interagissent.

Energies d'interaction et de dissociation

Le tableau 4.2 regroupe les énergies d'interaction, de préparation et les énergies de dissociation pour les complexes $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ et $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$. A tous les niveaux de calculs, l'énergie de dissociation de la liaison $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ est plus basse en énergie que celle de la liaison $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$. Les différences aux niveaux *ab initio* (MP2/cc-pVTZ : 5.8 kcal/mol et

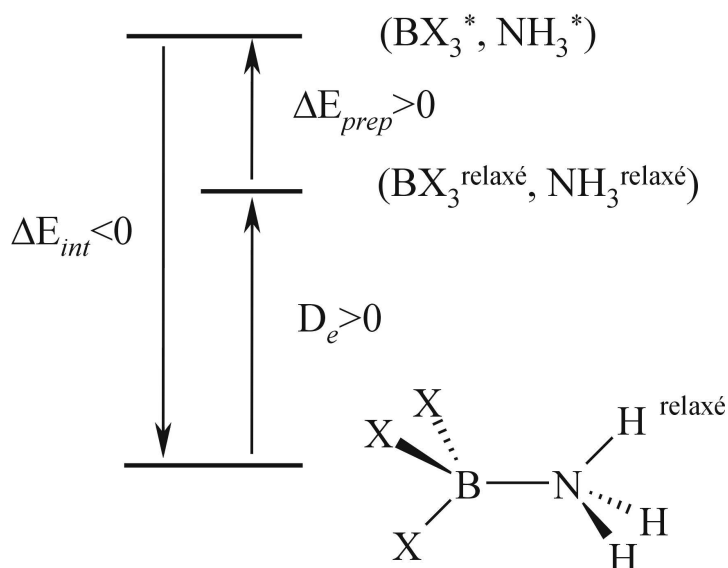


FIG. 4.6 – Schématisation du rapport entre l'énergie d'interaction ΔE_{int} , l'énergie de préparation ΔE_{prep} et l'énergie de liaison D_e . *Géométrie gelée, i.e., géométrie du fragment au sein du complexe.

CCSD(T)/cc-pVTZ : 4.2 kcal/mol) sont légèrement plus importantes qu’au niveau DFT (PW91/QZ4P : 2.5 kcal/mol). A tous les niveaux de calcul présentés dans le tableau 4.2, la différence entre les énergies d’interaction des complexes à l’étude est toujours supérieure à 1.0 kcal/mol. L’énergie de préparation pour le fragment donneur NH_3 est minime, alors qu’elle est importante pour le fragment accepteur BX_3 . En outre, l’énergie de préparation de BCl_3 est plus grande que celle de BF_3 excepté à deux reprises pour les niveaux CCSD(T)/cc-pVTZ et PW91/TZ2P. Cependant, la différence entre ces termes énergétiques est toujours inférieure à 1.1 kcal/mol, ce qui n’est pas significatif et ne compense dans aucun des cas l’énergie d’interaction. Ainsi les énergies de dissociation pour $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ sont toujours plus grandes que pour $\text{F}_3\text{B-NH}_3$.

Méthode	ΔE_{int}		D_e	D_0	
	X_3B	NH_3			
$\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$					
MP2/6-311G(2d)	-58.0	24.4	0.66	32.9	29.0
MP2/cc-pVTZ	-53.0	23.5	0.41	29.1	25.1
MP2/Aug-cc-pVTZ ^a	-52.8	23.1	0.19	29.5	25.5
CCSD(T)/cc-pVTZ ^a	-49.9	22.4	0.41	27.1	23.1
BP86/QZ4P	-43.1	21.9	0.29	20.9	16.9
PW91/TZ2P	-44.0	21.3	0.26	22.4	18.4
PW91/QZ4P	-45.6	21.9	0.28	23.4	19.4
$\text{F}_3\text{B-NH}_3$					
MP2/6-311G(2d)	-48.1	23.3	0.52	24.3	20.9
MP2/cc-pVTZ	-46.7	23.1	0.27	23.3	19.8
MP2/Aug-cc-pVTZ ^a	-45.7	22.3	0.09	23.3	19.8
CCSD(T)/cc-pVTZ ^a	-46.6	23.4	0.29	22.9	19.6
BP86/QZ4P	-40.2	21.5	0.19	18.6	15.3
PW91/TZ2P	-43.0	21.8	0.18	20.9	17.6
PW91/QZ4P	-42.9	21.8	0.18	20.9	17.6

TAB. 4.2 – Energies d’interaction ΔE_{int} , énergies de préparation des fragments ΔE_{prep} , énergies de dissociation D_e et énergies de dissociation corrigées de ZPE D_0 . Les fréquences utilisées pour calculer les corrections de ZPE sont celles du niveau MP2/6-311G(2d). Toutes les valeurs sont données en kcal/mol. ^aLes géométries utilisées sont optimisées au niveau MP2/cc-pVTZ.

Analyse de la distribution de charges – géométries des minima

Le tableau 4.3 donne les charges atomiques partielles sur le bore, les halogènes mais aussi le transfert de charge du donneur NH_3 à l'accepteur BX_3 . Le bore dans le complexe $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ porte toujours une charge positive plus importante que dans $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$. Par ailleurs, l'ordre des transferts de charge dépend de la méthode de partition de charge. La méthode NBO prévoit un transfert de charge $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BX}_3$ plus grand pour le complexe avec du chlore alors que la méthode de Hirshfeld [132] donne la tendance inverse. Cependant, même si les deux méthodes ordonnaient les transferts de charge de la même manière, il resterait nécessaire d'étudier la nature des interactions au sein des complexes $\text{X}_3\text{B-NH}_3$ car donation de charge et force de liaison ne sont pas physiquement corrélées [133].

Méthode	Cl_3B^*		Cl_3B		$\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$		
	B	Cl	B	Cl	B	Cl	Cl_3B
A	0.6163	-0.2054	0.4901	-0.1634	0.4214	-0.2650	-0.374
B	0.6332	-0.2111	0.4996	-0.1665	0.4392	-0.2727	-0.379
C	0.1795	-0.0599	0.1288	-0.0429	0.0868	-0.1552	-0.379
	F_3B^*		F_3B		$\text{F}_3\text{B-NH}_3$		
	B	F	B	F	B	F	F_3B
A	1.6336	-0.5445	1.5843	-0.5281	1.3867	-0.5665	-0.313
B	1.6218	-0.5406	1.5751	-0.5250	1.3730	-0.5629	-0.316
C	0.4149	-0.1383	0.3845	-0.1281	0.2291	-0.2068	-0.391

TAB. 4.3 – Charges atomiques partielles. A : MP2/Aug-cc-pVTZ, Charge NBO. B : CCSD(T)/cc-pVTZ, Charge NBO. C : PW91/QZ4P, Charge de Hirshfeld. *Géométrie gelée, c-à-d, géométrie du fragment au sein du complexe.

Les principaux paramètres géométriques sont regroupés dans le tableau 4.4. Sur la figure 4.7, nous avons schématiquement représenté les géométries optimisées des molécules étudiées au niveau MP2/cc-pVTZ. La distance B-N dans le complexe chloré est toujours plus courte que dans le complexe fluoré. On constate également que l'énergie de la liaison B-N est supérieure dans $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ que dans $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ et la distance B-N dans $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ est plus courte que dans $\text{F}_3\text{B-NH}_3$. Or, ce n'est pas toujours le cas, il existe de nombreux

contre-exemples : distance entre fragments et force de liaison ne sont pas nécessairement corrélées.

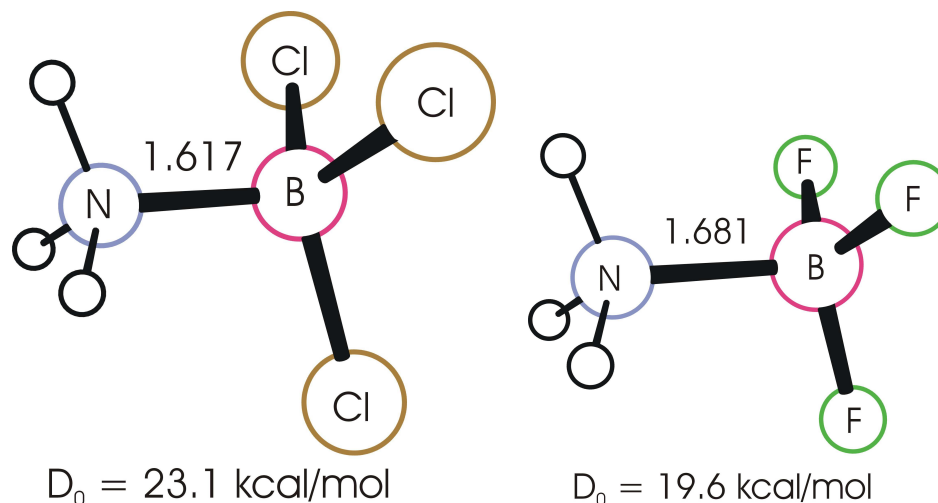


FIG. 4.7 – Représentation graphique des géométries optimisées de $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ et $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ et les énergies de dissociation correspondantes au niveau MP2/cc-pVTZ//CCSD(T)/cc-pVTZ.

		$\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$	$\text{F}_3\text{B-NH}_3$	BCl_3	BF_3
Méthode		C_{3v}	C_{3v}	D_{3h}	D_{3h}
X-B	MP2/6-311G(2d)	1.835	1.370	1.745	1.314
	MP2/cc-pVTZ	1.827	1.367	1.740	1.315
	PW91/QZ4P	1.838	1.380	1.746	1.322
B-N	MP2/6-311G(2d)	1.611	1.678		
	MP2/cc-pVTZ	1.617	1.681		
	PW91/QZ4P	1.628	1.692		
X-B-N	MP2/6-311G(2d)	105.2	103.9		
	MP2/cc-pVTZ	104.9	103.9		
	PW91/QZ4P	105.1	104.1		
B-N-H	MP2/6-311G(2d)	110.5	110.6		
	MP2/cc-pVTZ	110.0	110.3		
	PW91/QZ4P	109.9	110.3		

TAB. 4.4 – Longueurs de liaison A-B (Å) et angles A-B-C (deg) dans les complexes $\text{X}_3\text{B-NH}_3$ et dans BX_3 seul.

Décomposition de l'énergie d'interaction par la méthode EDA

La décomposition de l'énergie d'interaction des complexes étudiés est réalisée dans le but de fournir une explication à la liaison dative plus forte dans $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ que dans $\text{F}_3\text{B-NH}_3$. Le tableau 4.5 regroupe les résultats de la décomposition de l'énergie d'interaction des deux complexes étudiés au niveau de calcul PW91/QZ4P. La plus grande contribution à l'énergie d'interaction est le terme répulsif d'énergie d'échange ou énergie de Pauli. Cette contribution est plus importante pour $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ que pour $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ à cause de la distance de liaison B-N plus courte dans $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$. Il reste à identifier la contribution attractive responsable de la forte liaison B-N dans $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$. Si nous examinons les termes ΔE_{elstat} et ΔE_{orb} , on observe que pour $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$, ΔE_{elstat} est 1.5 kcal/mol supérieur à ΔE_{orb} contre 14.0 kcal/mol dans $\text{F}_3\text{B-NH}_3$. Par conséquent, nous pouvons en conclure que la raison pour laquelle $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ a une liaison B-N plus forte que $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ est la plus forte interaction attractive covalente (ΔE_{orb}) dans $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$. Cette interaction est plus forte grâce à l'orbitale LUMO de BCl_3 qui est plus basse en énergie que la LUMO de BF_3 (cf. Tab. 4.6). La théorie des orbitales frontières prédit une plus grande interaction avec l'orbitale occupée d'intérêt du donneur NH_3 [134].

4.3.4 Conclusion

Nos calculs de DFT et *ab initio* donnent l'énergie nécessaire pour dissocier la liaison B-N toujours plus grande pour $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ que pour $\text{F}_3\text{B-NH}_3$. De plus, les énergies nécessaires pour déformer BCl_3 et BF_3 de leurs géométries d'équilibre plane et D_{3h} à leurs formes pyramidales et C_{3v} au sein des complexes ne sont pas significativement différentes. Enfin, le fait que l'orbitale LUMO de BCl_3 soit plus basse en énergie que celle de BF_3 favorise les interactions covalentes avec NH_3 pour BCl_3 par rapport à BF_3 . Par ailleurs, la charge partielle atomique n'est pas un bon outil pour estimer la force des interactions électrostatiques. En effet, la densité électronique est dans la plupart des cas très anisotrope

	Cl ₃ B-NH ₃		F ₃ B-NH ₃	
<i>B-N</i> (Å)	1.628		1.693	
ΔE_{int}	-45.6		-42.9	
ΔE_{Pauli}	190.1		125.9	
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-118.6	(50.3%)	-91.4	(54.1%)
ΔE_{orb}^a	-117.1	(49.7%)	-77.4	(45.9%)
ΔE_{σ}^b	-105.7	(90.3%)	-69.2	(89.4%)
ΔE_{π}^b	-11.2	(9.6%)	-8.0	(10.3%)
ΔE_{A_2}	-0.2		-0.2	
ΔE_{prep}	22.2		22.0	
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{Y}_3\text{B})$	21.9	(98.6%)	21.8	(99.1%)
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{NH}_3)$	0.3	(1.4%)	0.2	(0.9%)
$-D_e$	-23.4		-20.9	

TAB. 4.5 – En C_{3v} , décomposition de l'énergie d'interaction par la méthode EDA au niveau PW91/QZ4P. Les valeurs sont en kcal/mol. ^aLes pourcentages entre parenthèses donnent la contribution à l'énergie d'interaction attractive $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$. ^bLes pourcentages entre parenthèses donnent la contribution à l'énergie d'interaction orbitale ΔE_{orb} .

Méthode	Cl ₃ B	Cl ₃ B*	F ₃ B	F ₃ B*
MP2/Aug-cc-pVTZ	1.091	0.076	1.234	0.405
CCSD(T)/cc-pVTZ	2.183	0.309	4.303	1.309
PW91/QZ4P	-2.817	-4.302	-0.799	-3.625

TAB. 4.6 – Energies des orbitales moléculaires les plus basses occupées (LUMO) de Cl₃B et F₃B (eV). *Géométrie gelée, i.e., géométrie du fragment au sein du complexe.

dans une molécule. Dans certains cas, des atomes qui portent une charge partielle positive peuvent interagir avec une entité positivement chargée de façon plus efficace qu'avec une entité négativement chargée s'il existe une zone de densité locale électronique qui pointe vers la charge positive. Par exemple, dans le carbonyle, le carbone chargé positivement possède une paire-libre qui permet une attraction électrostatique plus forte avec une charge ponctuelle positive qu'avec l'atome d'oxygène chargé négativement [135]. Les figures 4.8 et 4.9 représentent les diagrammes partiels de corrélation relatifs aux complexes X_3B-NH_3 . Ces diagrammes sont partiels car nous n'avons rapporté que les orbitales de valence des fragments BX_3 et NH_3 . De plus, toutes les corrélations ne sont pas indiquées et quantifiées (en pourcentage). Nous nous sommes concentrés sur les orbitales HOMO de NH_3 , paire-libre de symétrie A_1 , et LUMO de BX_3 de symétrie également A_1 . On peut voir sur ces figures qu'il existe plusieurs orbitales moléculaires formées pour une part des interactions entre HOMO(NH_3) et LUMO(BX_3).

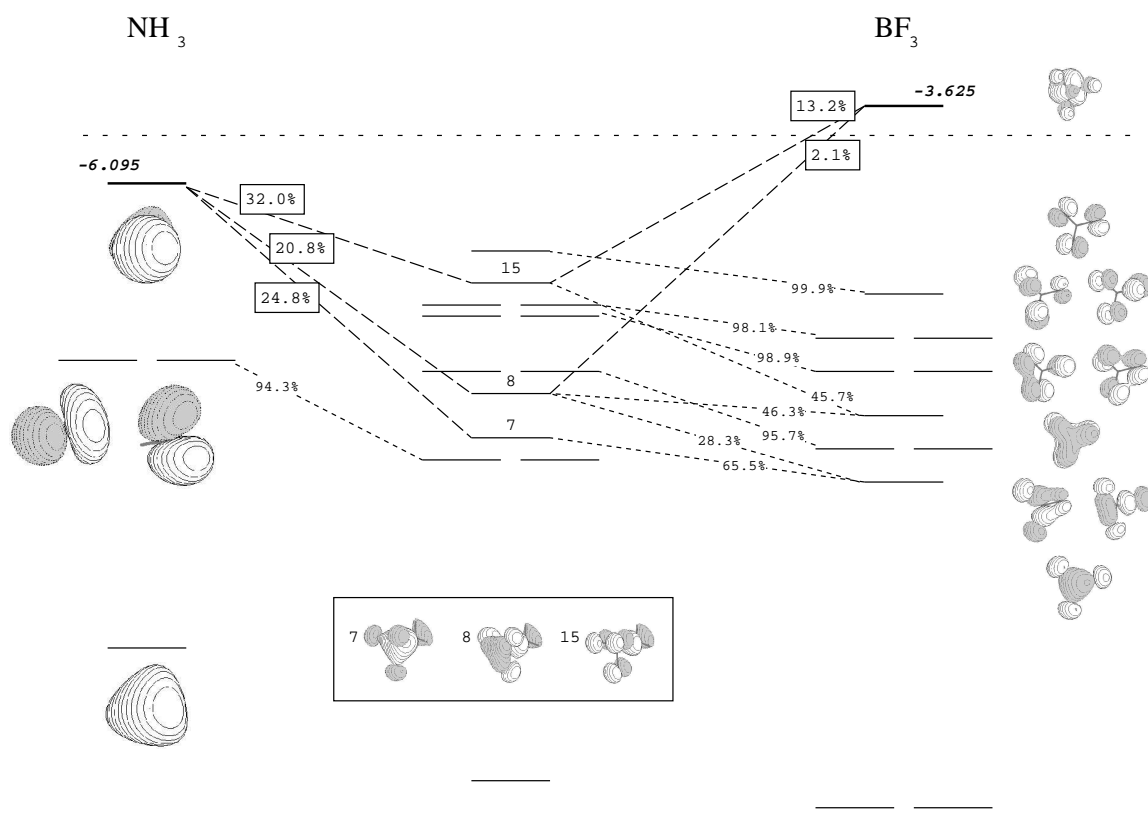


FIG. 4.8 – Diagramme partiel de corrélation du complexe F_3B-NH_3 . Les énergies de la HOMO de NH_3 et de la LUMO de BF_3 sont notées en eV et les pourcentages encadrés sont relatifs à leurs contributions à différentes orbitales du complexe. Les orbitales dessinées dans l'encadré sont issues de la contribution HOMO(NH_3)/LUMO(BF_3). Les contributions qui ne rentrent pas pour plus de 2% dans la composition d'une orbitale ne sont pas mentionnées.

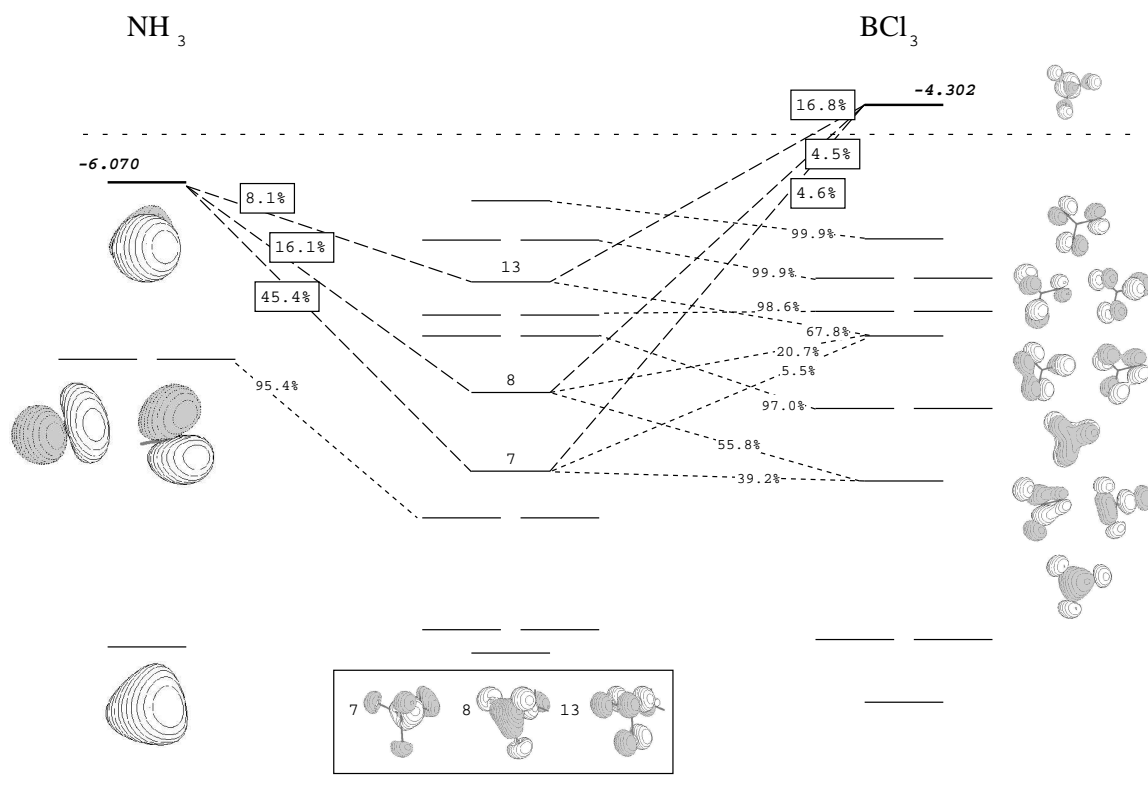


FIG. 4.9 – Diagramme partiel de corrélation du complexe $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$. Les énergies de la HOMO de NH_3 et de la LUMO de BCl_3 sont notées en eV et les pourcentages encadrés sont relatifs à leurs contributions à différentes orbitales du complexe. Les orbitales dessinées dans l'encadré sont issues de la contribution HOMO(NH_3)/LUMO(BCl_3). Les contributions qui ne rentrent pas pour plus de 2% dans la composition d'une orbitale ne sont pas mentionnées.

4.4 Annexes du chapitre 4

4.4.1 Tables de caractère

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

 TAB. 4.7 – Groupe de symétrie non-axial C_s .

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

 TAB. 4.8 – Groupe de symétrie C_{2v} .

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y) (R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,xy) (xz,yz)$

 TAB. 4.9 – Groupe de symétrie C_{3v} .

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x,y) (R_x,R_y)$	(xz,yz)

 TAB. 4.10 – Groupe de symétrie D_{2d} .

4.4.2 Article – Bessac *et al.*, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 7990.

Why Is BCl_3 a Stronger Lewis Acid with Respect to Strong Bases than BF_3 ?^{†,‡}Fabienne Bessac^{§,||} and Gernot Frenking^{*,||}*Laboratoire de Physique Quantique, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France, and Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-35043 Marburg, Germany*

Received February 11, 2003

Geometries and bond dissociation energies of the complexes $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ and $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ have been calculated using DFT (PW91) and ab initio methods at the MP2 and CCSD(T) levels using large basis sets. The calculations give a larger bond dissociation energy for $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ than for $\text{F}_3\text{B-NH}_3$. Calculations of the deformation energy of the bonded fragments reveal that the distortion of BCl_3 and BF_3 from the equilibrium geometry to the pyramidal form in the complexes requires nearly the same energy. The higher Lewis acid strength of BCl_3 in $\text{X}_3\text{B-NH}_3$ compared with BF_3 is an intrinsic property of the molecule. The energy partitioning analysis of $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ and $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ shows that the stronger bond in the former complex comes from enhanced covalent interactions between the Lewis acid and the Lewis base which can be explained with the energetically lower lying LUMO of BCl_3 .

Introduction

Experimental studies have shown that the strength of the Lewis acidity of boron trihalides with respect to strong Lewis bases increases in the order $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$.¹ Quantum chemical calculations of $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ and $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ predict that the bond energy of the former complex is 7.7 kcal/mol higher than for the latter.² The increase in the Lewis acid strength of BX_3 for heavier atoms X is opposite to the trend of the electronegativity of the halogens X. Calculations of the atomic partial charges of BX_3 using different charge partitioning methods give larger positive values for the boron atom when X becomes more electronegative.³ Thus, the electron deficiency at the boron atom does not explain the relative strength of the $\text{X}_3\text{B-NH}_3$ donor-acceptor interaction.

* Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: frenking@chemie.uni-marburg.de.

[†] Theoretical Studies of Inorganic Compounds. 32. Part 31: Esterhuysen, C.; Frenking, G. *Theor. Chem. Acc.*, in press.

[‡] This paper is dedicated to Professor Manfred T. Reetz on the occasion of his 60th birthday.

[§] Université Paul Sabatier.

^{||} Philipps-Universität Marburg.

- (1) (a) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed; Wiley: New York, 1999; p 165. (b) Gur'yanova, E. N.; Gol'dshtein, I. P.; Romm, I. P. *Donor-Acceptor Bond*; Wiley: New York, 1975; p 100.
- (2) Jonas, V.; Frenking, G.; Reetz, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741.
- (3) Frenking, G.; Fau, S.; Marchand, C. M.; Grützmacher, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6648.

It is sometimes stated that the $2p(\pi)$ charge donation of fluorine lone-electron pairs into the formally empty $2p(\pi)$ AO of boron is more efficient and leads to stronger B-X π bonding compared with the $3p(\pi)$ charge donation of chlorine because of poorer overlap of the $3p$ AOs than $2p$ AOs. This type of argument has also sometimes been used to explain the putative weakness of π bonds between heavier main-group elements. However, it has been shown that the overlap between the more diffuse $p(\pi)$ orbitals of the heavier main-group elements has a similar size or may even be larger than for the atoms of the first octal row.^{4,5} In particular, the overlap between the boron and chlorine $p(\pi)$ orbitals in BCl_3 is larger than the overlap between the boron and fluorine $p(\pi)$ orbitals in BF_3 .⁴ A recent theoretical study of the π -donor strength of the halogens in AX_3 and BX_3^+ (A = B-Tl; B = C-Pb) showed clearly that the order is always $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.³

In a theoretical study published in 1993, Brinck and co-workers suggested that the stronger bonding in $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$ compared with $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ comes from the larger charge capacity of Cl_3B .⁴ The charge capacity was estimated from the ionization potential and the electron affinity which increases for boron trihalides BX_3 and phosphorus trihalides PX_3 with $\text{X} = \text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$.⁶ This is because the larger, more polarizable congeners can accommodate an additional

(4) Brinck, T.; Murray, J. S.; Politzer, P. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2622.
(5) Kutzelnigg, W. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.

Why Is BCl_3 a Stronger Lewis Acid than BF_3 ?

electron more easily. However, this explanation is at variance with systematic theoretical studies of donor–acceptor complexes using the NBO partitioning scheme which show that there is no correlation between charge donation and bond strength.^{2,7}

Very recently, Gillespie and co-workers presented a simple explanation of the Lewis acid strength of the boron halides using the so-called ligand close-shell (LCP) model.⁸ According to the LCP model, the geometry of a molecule AX_n is mainly determined by the repulsion between the atoms or groups X rather than by the nature of the A–X bonding.^{9,10} It was suggested that BF_3 is an *intrinsically* stronger Lewis acid than BCl_3 because of the larger electron deficiency of boron in the former molecule. The weaker bond in F_3B-NH_3 compared with Cl_3B-NH_3 was explained with the larger distortion energy of the former complex which is necessary to bring the BX_3 acceptor moiety from its D_{3h} equilibrium geometry to the pyramidal C_{3v} structure. The authors presented results of DFT calculations which suggest that it takes more energy to distort the planar structure of BF_3 toward a pyramidal form with a fixed bond angle than BCl_3 .⁸ This is in agreement with an earlier study by Branchadell and Oliva who calculated a pyramidalization energy for BCl_3 and BF_3 by optimizing the geometries with the XBx angle distorted to 113.5° and comparing the energies to the ground states.¹¹ However, it was already shown by Brinck et al.⁴ that the distortion energy is 0.5 kcal/mol smaller for BF_3 if the actual geometries of BCl_3 and BF_3 in the complexes X_3B-NH_3 are taken. The latter result was obtained only at the HF level, however.

Gillespie et al.⁸ present the calculation of the distortion energy as a function of only the angles of the BX_3 moieties but not the B–X bond lengths. In addition, Gillespie and co-workers do not report the calculated bond energies of the Cl_3B-D and F_3B-D (D being a strong donor) complexes. The relative strength of the Lewis acidity of BF_3 and BCl_3 was only derived from the calculated interatomic distances B–D although it is known that the bond lengths of donor–acceptor complexes often do not even qualitatively correlate with bond energies.¹² In order to state that the distortion energy of the BX_3 acceptor unit is responsible for the stronger

bond of Cl_3B-D compared with F_3B-D , it is necessary to give the calculated bond energies. In the following we give the relevant energy data for the complexes Cl_3B-NH_3 and F_3B-NH_3 which have been used as model compounds. We provide an explanation more consistent with the computational results than that given by Gillespie et al.⁸ We also give an explanation for the larger Lewis acid strength of BCl_3 which is in agreement with the nature of the donor–acceptor interaction.

Methods

In order to be sure that the conclusion of this work does not depend on the level of theory, we used different theoretical methods for the calculations. The geometries of the molecules have first been optimized using Møller–Plesset second-order perturbation theory (MP2)¹³ in conjunction with the Pople basis sets 6-311G(2d)¹⁴ and with Dunning's correlation consistent basis sets cc-pVTZ.¹⁵ Improved energies were calculated at MP2/Aug-cc-pVTZ and using coupled-cluster theory with doubles and triples and a perturbative treatment of the triple excitation CCSD(T)¹⁶ in conjunction with cc-pVTZ basis sets at MP2/cc-pVTZ optimized geometries. The vibrational frequencies have been calculated at MP2/cc-pVTZ. All optimized structures are energy minima on the potential energy surface. The geometries and energies have also been calculated with gradient-corrected density functional theory (DFT) using the PW91 exchange-correlation functional by Perdew and Wang.¹⁷ Uncontracted Slater-type orbitals (STOs) were employed as basis functions for the PW91 calculations.¹⁸ The basis sets have quadruple- ζ quality augmented by four sets of polarization functions. This level of theory is denoted PW91/QZ4P. An auxiliary set of s, p, d, f, and g STOs was used to fit the molecular densities and to represent the Coulomb and exchange potentials accurately in each SCF cycle.¹⁹ The ab initio calculations described in this work were performed with the program packages Gaussian 98.²⁰ The DFT calculations were carried out with ADF 2.3.²¹

The nature of the donor–acceptor bonds of the complexes has been investigated with an energy partitioning analysis (EPA) in order to explain why Cl_3B-NH_3 has a stronger bond than F_3B-NH_3 . It is our goal to give an explanation that is derived from data which give insight into the physical origin of the chemical bonding rather than from correlating numbers. The EPA method was developed by Morokuma²² in the framework of Hartree–Fock theory and later by Ziegler and Rauk²³ in the framework of DFT using Kohn–Sham orbitals. The latter has been used in the present work. The bond dissociation energy D_e between two fragments A and B (in the present case: X_3B and NH_3) is partitioned into several contributions which can be identified as physically meaningful

- (6) (a) Rothe, G. W.; Mathur, B. P.; Reck, G. P. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 829. (b) Mathur, B. P.; Rothe, G. W.; Tang, S. Y.; Reck, G. P. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 565.
- (7) Beste, A.; Krämer, O.; Gerhard, A.; Frenking, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2037.
- (8) Rowsell, B. D.; Gillespie, R. J.; Heard, G. L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4659.
- (9) (a) Robinson, E. A.; Heard, G. L.; Gillespie, R. J. *J. Mol. Struct.* **1999**, *305*, 485. (b) Gillespie, R. J.; Robinson, E. A. *Adv. Mol. Struct. Res.* **1998**, *4*, 1.
- (10) Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A. *Chemical Bonding and Molecular Geometry*; Oxford University Press: New York, 2001; p 191.
- (11) Branchadell, V.; Oliva, A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1991**, *236*, 75.
- (12) (a) Bowmaker, G. A.; Schmidbaur, H.; Krüger, S.; Rösch, N. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1754–1757. (b) Ernst, R. D.; Freeman, J. W.; Stahl, L.; Wilson, D. R.; Arif, A. M.; Nuber, B.; Ziegler, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5075–5081. (c) Fischer, R. A.; Schulte, M. M.; Weiss, J.; Zsolnai, L.; Jacobi, A.; Huttner, G.; Frenking, G.; Boehme, C.; Vyboishchikov, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1237. (d) Frenking, G.; Wichmann, K.; Fröhlich, N.; Grobe, J.; Golla, W.; Le Van, D.; Krebs, B.; Läge, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2921.

- (13) Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- (14) (a) McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639. (b) Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- (15) Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- (16) (a) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479. (b) Watts, J. D.; Gauss, J.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8718.
- (17) Perdew, J. W.; Wang, Y. In *Electronic Structure of Solids '91*; Ziesche, P., Eschrig, H., Eds.; Akademie-Verlag: Berlin, 1991; p 11.
- (18) Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; Vernooijs, P. *At. Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483.
- (19) Krijn, J.; Baerends, E. J. *Fit Functions in the HFS-Method*; Internal Report (in Dutch); Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 1984.

entities. First, D_e is separated into two major components ΔE_{prep} and ΔE_{int} :

$$-D_e = \Delta E_{\text{prep}} + \Delta E_{\text{int}} \quad (1)$$

ΔE_{prep} (also called deformation energy) is the energy necessary to promote the fragments A and B from their equilibrium geometry and electronic ground state to the geometry and electronic state in the compound AB. The focus of the bonding analysis is the instantaneous interaction energy ΔE_{int} between the donor and acceptor molecules. It is the energy difference between the fragments A and B which are calculated in the frozen geometry of the molecule AB. The interaction energy ΔE_{int} can be divided into three main components which can be interpreted in a physically meaningful way:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (2)$$

ΔE_{elstat} gives the electrostatic interaction energy in the promolecule, which is calculated as the energy difference between the donor and acceptor moieties and the juxtaposition of BX_3 and NH_3 at the equilibrium distance of the complex. The second term in eq 2, ΔE_{Pauli} , refers to the repulsive interactions between BX_3 and NH_3 which are caused by the fact that two electrons with the same spin cannot occupy the same region in space. ΔE_{Pauli} is calculated by enforcing the Kohn–Sham determinant of the promolecule to obey the Pauli principle by antisymmetrization and renormalization. The stabilizing orbital interaction term, ΔE_{orb} , is calculated in the final step of the EPA when the Kohn–Sham orbitals relax to their optimal form. This term which may be identified with covalent bonding can be further partitioned into contributions of orbitals having σ , π , δ , etc. symmetry. Further details of method can be found in the literature.^{21b} The EPA method has recently been used by us^{24,25} and other groups²⁶ in systematic investigations of the nature of the chemical bond in main-group and transition metal compounds.

- (20) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.3; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (21) (a) Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J. In *Reviews in Computational Chemistry* Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B., Eds.; Wiley-VCH: New York, 2000; Vol. 15, p 1. (b) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; van Gisbergen, S. J. A.; Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- (22) Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.
- (23) Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
- (24) (a) Diefenbach, A.; Bickelhaupt, F. M.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6449. (b) Chen, Y.; Frenking, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 434. (c) Lein, M.; Frunzke, J.; Timoshkin, A.; Frenking, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4155. (d) Uddin, J.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1683. (e) Doerr, M.; Frenking, G. *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2002**, *628*, 843. (f) Frenking, G.; Wichmann, K.; Fröhlich, N.; Grobe, J.; Golla, W.; Le Van, D.; Krebs, B.; Läge, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2921. (g) Frunzke, J.; Lein, M.; Frenking, G. *Organometallics* **2002**, *21*, 3351. (h) Loschen, C.; Voigt, K.; Frunzke, J.; Diefenbach, A.; Diedenhofen, M.; Frenking, G. *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2002**, *628*, 1294. (i) Rayón, V. M.; Frenking, G. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4693. (j) Cases, M.; Frenking, G.; Duran, M.; Solà, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 4182.
- (25) Review: Frenking, G.; Wichmann, K.; Fröhlich, N.; Loschen, C.; Lein, M.; Frunzke, J.; Rayón, V. M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 55.

Table 1. Calculated Interaction Energies ΔE_{int} between the Frozen Fragments, Preparation Energies ΔE_{prep} of the Fragments, Bond Dissociation Energies D_e , and ZPE Corrected Values D_0^a

method	ΔE_{prep}			D_e	D_0
	$-\Delta E_{\text{int}}$	X_3B	NH_3		
$\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$					
MP2/6-311G(2d)	58.0	24.4	0.7	32.9	29.0
MP2/cc-pVTZ	53.0	23.5	0.4	29.1	25.1
MP2/Aug-cc-pVTZ ^b	52.8	23.1	0.2	29.5	25.5
CCSD(T)/cc-pVTZ ^b	49.9	22.4	0.4	27.1	23.1
PW91/QZ4P	45.6	21.9	0.3	23.4	19.4
$\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$					
MP2/6-311G(2d)	48.1	23.3	0.5	24.3	20.9
MP2/cc-pVTZ	46.7	23.1	0.3	23.3	19.8
MP2/Aug-cc-pVTZ ^b	45.7	22.3	0.1	23.3	19.8
CCSD(T)/cc-pVTZ ^b	46.6	23.4	0.3	22.9	19.6
PW91/QZ4P	42.9	21.8	0.2	20.9	17.6

^a All values are given in kcal/mol. ^b Using MP2/cc-pVTZ optimized geometries.

Table 2. Theoretically Predicted Bond Lengths A–B [Å] and Angles A–B–C [deg] of $\text{X}_3\text{B}-\text{NH}_3$ and BX_3

variable	method	$\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$	$\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$	BCl_3	BF_3
		C_{3v}	C_{3v}	D_{3h}	D_{3h}
X–B	MP2/6-311G(2d)	1.835	1.370	1.745	1.314
	MP2/cc-pVTZ	1.827	1.367	1.740	1.315
	PW91/QZ4P	1.838	1.380	1.746	1.322
B–N	MP2/6-311G(2d)	1.611	1.678		
	MP2/cc-pVTZ	1.617	1.681		
	PW91/QZ4P	1.628	1.692		
X–B–N	MP2/6-311G(2d)	105.2	103.9		
	MP2/cc-pVTZ	104.9	103.9		
	PW91/QZ4P	105.1	104.1		
B–N–H	MP2/6-311G(2d)	110.5	110.6		
	MP2/cc-pVTZ	110.0	110.3		
	PW91/QZ4P	109.9	110.3		

Results

Table 1 gives calculated energies of $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ and $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$ which are relevant for the discussion. The MP2 values are given with three different basis sets in order to show the changes which are given when the basis set becomes augmented with addition polarization functions and diffuse functions. We will discuss the MP2/Aug-cc-pVTZ results because they have been obtained with the largest basis set that has been employed in the ab initio calculations. The most important bond lengths and bond angles are shown in Table 2.

The calculated bond dissociation energy (BDE) of $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ is predicted at all levels of theory to be higher than for $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$. The difference between the D_e values is slightly larger at the ab initio levels (6.2 kcal/mol at MP2/Aug-cc-pVTZ, 4.2 kcal/mol at CCSD(T)/cc-pVTZ) than at DFT (2.5 kcal/mol at PW91/QZ4P), but the order is the same. Table 1 gives also the preparation energies ΔE_{prep} of BX_3 and NH_3 , i.e., the energy difference between the acceptor and donor moieties in the equilibrium geometries of the free species and in the complexes. The preparation

- (26) (a) Bickelhaupt, F. M.; Radius, U.; Ehlers, A. W.; Hoffmann, R.; Baerends, E. J. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1. (b) Radius, U.; Bickelhaupt, F. M.; Ehlers, A. W.; Goldberg, N.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1080. (c) Ehlers, A. W.; Baerends, E. J.; Bickelhaupt, F. M.; Radius, U. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210. (d) Dickinson, A. A.; Willock, D. J.; Calder, R. J.; Aldridge, S. *Organometallics* **2002**, *21*, 1146.

Why Is BCl_3 a Stronger Lewis Acid than BF_3 ?**Table 3.** Energy Partitioning Analysis of $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ and $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$ at PW91/QZ4P^a

term	$\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$		$\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$	
ΔE_{int}	-45.6		-42.9	
ΔE_{Pauli}	190.1		125.9	
$\Delta E_{\text{elstat}}^b$	-118.6	(50.3%)	-91.4	(54.1%)
ΔE_{orb}^b	-117.1	(49.7%)	-77.4	(45.9%)
ΔE_{σ}^c	-105.9	(90.4%)	-69.4	(89.7%)
ΔE_{π}^c	-11.2	(9.6%)	-8.0	(10.3%)

^a All values in kcal/mol. ^b The percentage values in parentheses give the contribution to the total attractive interactions $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$. ^c The percentage values in parentheses give the contribution to the orbital interactions ΔE_{orb} .

energies of BX_3 are quite large while the ΔE_{prep} values for NH_3 are negligible. The differences between the calculated data for BCl_3 and BF_3 are crucial for answering the title question. The theoretical preparation energies for BCl_3 at MP2/Aug-cc-pVTZ (23.1 kcal/mol) and PW91/QZ4P (21.9 kcal/mol) are a bit larger than for BF_3 (22.3 kcal/mol at MP2/Aug-cc-pVTZ, 21.8 kcal/mol at PW91/QZ4P). This is in agreement with the HF calculations of Brinck et al.⁴ The calculations at CCSD(T)/cc-pVTZ give a slightly smaller value for BCl_3 (22.4 kcal/mol) than for BF_3 (23.4 kcal/mol), but the energy difference of 1.0 kcal/mol is not enough to compensate for the larger BDE of $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$. The calculated interaction energy ΔE_{int} is always higher for $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ than for $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$. Thus, BCl_3 is also an intrinsically stronger Lewis acid with respect to NH_3 than BF_3 . This result is predicted at all three levels of theory.

Table 3 gives the EPA results of $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ and $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$. The largest contribution to the interaction energy comes in both complexes from ΔE_{Pauli} . Note that the Pauli repulsion in $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ is larger than in $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$ although the former compound has a stronger bond. It follows that the larger ΔE_{int} value of $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ results from the stronger attraction between the donor and acceptor species. But which component of the attractive interaction is responsible for the stronger bond? According to the calculated data, the electrostatic contribution to the $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ bond is -118.6 kcal/mol (50.3%), which is only 1.5 kcal/mol more than the orbital interactions, which contribute -117.1 kcal/mol (49.7%). A comparison with the EPA data of $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$ shows that the electrostatic interactions to the latter donor-acceptor bond are -91.4 kcal/mol (54.1%), which is 14.0 kcal/mol more than the covalent bonding, which contributes 77.4 kcal/mol (45.7%). Thus, the reason why $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ has a stronger bond than $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$ is the stronger covalent attraction in the former complex.

Why are the covalent interactions in $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ larger than in $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$? Table 3 shows that the ΔE_{orb} term comes as expected mainly from the σ interactions. Because the donor component in the two complexes is the same, we inspected the orbitals of the acceptor moieties BCl_3 and BF_3 . Table 4 gives the energy levels of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the boron trihalides at the planar equilibrium geometry and at the pyramidal geometry in the complex at three levels of theory. The DFT energy values

Table 4. Energy Levels of the Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (LUMO) of BCl_3 and BF_3 [eV]

method	BCl_3	BCl_3^a	BF_3	BF_3^a
MP2/Aug-cc-pVTZ ^b	1.091	0.076	1.234	0.405
PW91/QZ4P	-2.817	-4.302	-0.799	-3.625

^a Calculated using the frozen geometry in the complex. ^b The energy levels refer to Hartree-Fock orbitals.

of the LUMO are, as expected, much lower lying than the ab initio data. However, both sets of data show that the LUMO of BCl_3 is always lower in energy than the LUMO of BF_3 . According to the frontier orbital model of chemical reactivity,²⁷ a lower lying LUMO indicates stronger interactions with an occupied orbital of a donor species. Thus, the higher Lewis acid strength of BCl_3 than that of BF_3 in complexes $\text{X}_3\text{B}-\text{NH}_3$ arises from stronger covalent interactions in $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ which come from the lower lying LUMO of BCl_3 .

The results indicate that a careful analysis of the nature of the donor-acceptor interactions should be carried out before the question about the strength of the Lewis acidity and basicity may become addressed. At the same time it becomes obvious why it is not possible to establish an absolute scale for the donor or acceptor strength of a Lewis base or acid because the strength depends on the nature of the bonding interactions and, thus, on the bonding partner. For example, the bond strength of $\text{Cl}_3\text{B}-\text{OH}_2$ has been calculated to be slightly lower ($D_e = 9.5$ kcal/mol) than for $\text{F}_3\text{B}-\text{OH}_2$ (11.0 kcal/mol).³ Another striking case is the calculated bond energy of $\text{H}_3\text{B}-\text{CO}$ ($D_e = 26.4$ kcal/mol), which is much higher than the theoretically predicted value for $\text{Cl}_3\text{B}-\text{CO}$ ($D_e = 2.2$ kcal/mol), while the bond energy of $\text{H}_3\text{B}-\text{NH}_3$, which was calculated at the MP2/TZ2P level ($D_e = 33.7$ kcal/mol), is nearly the same as the bond energy of $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ at MP2/6-311G(2d) ($D_e = 32.9$ kcal/mol).² Other examples have been reported in the literature.⁷ We also wish to point out that the atomic partial charge is not very reliable for estimating the strength of electrostatic interactions. The electron density distribution of an atom in a molecule is in most cases highly anisotropic. Atoms which carry a positive partial charge may attract a positive charge stronger than a negatively charged atom if there is an area of local electronic charge density pointing toward the positive charge. An example is CO, where the positively charged carbon atom has a lone electron pair which yields stronger electrostatic attraction with a positive point charge than negatively charged oxygen atom.²⁸

Summary

The results of this work can be summarized as follows: High-level DFT and ab initio calculations of $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ and $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$ give larger bond dissociation energies for the

- (27) Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57. (b) Fukui, K. *Theory of Orientation and Stereoselection*; Springer-Verlag: Berlin, 1975. (c) Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*; Wiley: New York, 1976.
(28) Lupinetti, A.; Fau, S.; Frenking, G.; Strauss, S. H. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 9551.

former complex. Calculations of the deformation energy of the bonded fragments reveal that the distortion of BCl_3 and BF_3 from the equilibrium geometry to the pyramidal form in the complexes requires nearly the same energy. The higher Lewis acid strength of BCl_3 in $\text{X}_3\text{B}-\text{NH}_3$ compared with BF_3 is an intrinsic property of the molecule. The energy partitioning analysis of $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$ and $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$ shows that the stronger bond in the former complex comes from the enhanced covalent interactions which can be explained with the energetically lower lying LUMO of BCl_3 .

Bessac and Frenking

Acknowledgment. We want to express our gratitude to a referee who patiently and kindly helped us to express our results with the right wording. This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and by the Fonds der Chemischen Industrie. Excellent service by the Hochschulrechenzentrum of the Philipps-Universität Marburg is gratefully acknowledged. Additional computer time was provided by the HLRS Stuttgart and HHLRZ Darmstadt.

IC0341410

Chapitre 5

Amines et phosphines dans des complexes de type donneur-accepteur

5.1 Introduction

La structure moléculaire et les propriétés physicochimiques du système donneur-accepteur H_3BNH_3 ont suscité un intérêt théorique autant qu'expérimental. En effet, H_3BNH_3 est une molécule simple pour étudier les liaisons datives formées par la donation d'électrons d'une base de Lewis à un acide de Lewis. Les systèmes de ce type sont utilisés dans de nombreux processus catalytiques et en chimie organométallique [153]. De plus, ils sont importants pour déposer des métaux du groupe 13 (ou principal) sur divers matériaux, ainsi que comme précurseurs pour le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou encore pour la croissance des hétérostructures 13–15. Connaître la stabilité et les caractéristiques thermodynamiques des adduits des éléments du groupe 13 est essentiel pour la compréhension de la déposition en phase vapeur d'importants semiconducteurs comme les nitriles d'aluminium très purs. NH_3 est une base de Lewis très forte et ses adduits ont été très largement

explorés expérimentalement, ainsi des données en phase gazeuse existent pour comparer à nos résultats théoriques [155]. Les phosphines sont de moins bons donneurs. Il n'existe pas de données expérimentales en phase gazeuse pour leurs complexes avec AlX_3 ou BX_3 .

Les complexes de chrome, molybdène et tungstène hexacarbonyles sont des complexes donneur-accepteur formés par ces métaux. A l'état fondamental, pour un degré d'oxydation de zéro, la règle des 18 électrons implique que l'atome de métal central soit coordonné 6 fois et son environnement le plus souvent octaédrique. Tout comme les complexes hexacarbonylés peuvent être considérés comme les prototypes d'une large classe de composés contenant des métaux de transition, la réaction de substitution $M(CO)_6+L \rightarrow M(CO)_5L+CO$, est un modèle important pour les réactions chimiques impliquant de telles molécules. Ainsi, il est intéressant d'étudier les complexes hexacarbonylés monosubstitués $M(CO)_5L$. Les résultats dépendent du type de ligand L et peuvent nous apporter des informations sur les propriétés du ligand lui-même. Etudier les effets stériques et électroniques au sein des complexes $M(CO)_5L$ pour les liaisons métal-ligand est important pour la compréhension des processus des réactions centrées sur le métal et aussi pour la mise en place de systèmes catalytiques organométalliques. La force et même l'existence d'une interaction π entre le métal et la phosphine, en plus de la liaison σ_{M-P} , est un sujet controversé. Selon la nature électronique du substituant Y dans PY_3 , le ligand phosphoré est classé comme pur σ -donneur, σ -donneur/ π -accepteur ou σ -donneur/ π -donneur. Si l'on parle de rétrodonation π du métal vers la phosphine, la nature de l'orbitale acceptrice sur la phosphine est incertaine. Le modèle traditionnel DCD du transfert d'électrons des d du métal dans les orbitales vides 3d du phosphore a été remis en question [140]. D'autres théories suggèrent que les ligands PY_3 acceptent les électrons du métal dans les σ_{P-Y}^* , ou encore dans des OM issues de la combinaison des σ_{P-Y}^* avec les d du phosphore.

Dans notre étude, $L = PH_3, PCl_3, PMe_3, NH_3, NCl_3$ et NMe_3 . Nous allons chercher à déterminer les différences majeures dans le mode de liaison d'une amine par rapport à une phosphine. Par exemple, les orbitales atomiques 3d de l'azote ne sont pas accessibles pour

la rétrodonation contrairement aux 3d du phosphore : quelles en seront les conséquences ? Peut-on en tirer des informations sur les propriétés donneur-accepteur d'une amine par rapport à une phosphine ? Dans le cas des ligands à l'étude EY_3 ($E = P, N$ et $Y = H, Cl, Me$) dans les complexes métalliques, la rétrodonation π des métaux dans les orbitales vacantes de EY_3 est possible. Au contraire, cette rétrodonation n'existe pas dans les complexes avec BX_3 ou AlX_3 . Dans un premier temps, nous présenterons les résultats relatifs aux phosphines puis aux amines. Dans une troisième section, nous confronterons ces résultats avant de conclure. L'étude est basée sur des décompositions d'énergie impliquant comme fragments la phosphine ou l'amine et son vis-à-vis ainsi que sur des analyses NBO. Les partitions ont été réalisées au niveau BP86/TZ2P(ADF2.3), les analyses NBO ont été réalisées au niveau BP86/II(GAUSSIAN98). Des résultats NBO supplémentaires pour les composés X_3BPY_3 aux niveaux B3LYP/II(GAUSSIAN98) et MP2/II(GAUSSIAN98) seront présentés.

5.2 Ligands phosphines

5.2.1 Liaisons avec les métaux de transition du groupe 6

Géométries et énergies de liaison

Nous pouvons considérer $M(CO)_5PY_3$ comme un octaèdre distordu. J'ai optimisé les structures $M(CO)_5PY_3$ dans les conformations où PY_3 est décalé ou éclipsé par rapport aux ligands cis-CO. Dans tous les cas, les énergies des deux conformères sont très similaires avec des différences < 1 kcal/mol. Le calcul des fréquences de vibration montre que certains complexes ont leur minimum pour la géométrie décalée, d'autres pour la géométrie éclipsée et d'autres encore n'ont pas de minimum en symétrie C_s . Les longueurs de liaison, les angles des minima étant toujours très proches de la conformation décalée en C_s , toutes les décompositions de l'énergie ont été réalisées sur les structures décalées en C_s . Pour les

phosphines PH_3 et PMe_3 , d'autres résultats théoriques existent avec la fonctionnelle BP86 mais des bases plus étendues en symétrie C_s . Nos résultats structuraux sont en accord avec ces travaux [156]. Des résultats expérimentaux pour les complexes de chrome avec chacune des phosphines PH_3 , PCl_3 et PMe_3 , pour le complexe de molybdène avec PMe_3 et pour ceux de tungstène avec PCl_3 et PMe_3 existent [159]. Les structures expérimentales des complexes $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PCl}_3$ (A) et $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ (B) ont été résolues par rayons X par les groupes de Krebs et Frenking. Nous possédons donc les données expérimentales complètes sur ces deux composés. Nous allons discuter leurs propriétés géométriques en particulier.

Le fragment $\text{M}(\text{CO})_5$ au sein des complexes A et B est quasiment pyramidal à base carrée. Les angles entre les groupements CO sont toujours très proches de 90° . PCl_3 dans A et PH_3 dans B ont quasiment la symétrie C_{3v} . L'accord entre théorie et expérience en ce qui concerne les longueurs et les angles est bon. La plus grande différence est relative à la distance Mo-P dans A. La valeur calculée (2.465 \AA) est plus grande que la valeur expérimentale (2.379 \AA). La différence est au moins en partie due aux effets de contraction au sein du cristal.

Les distances M-CO calculées et expérimentales montrent que les ligands CO en cis par rapport à PY_3 sont toujours plus longues que les liaisons M-CO des ligands CO en trans du groupe PY_3 . Les complexes avec le ligand PCl_3 ont toujours les liaisons M-P les plus courtes mais aussi les liaisons M-CO(trans) les plus longues en comparaison avec les complexes avec PH_3 et PMe_3 . Ce résultat corrobore le modèle de la rétrodonation compétitive $\text{M} \rightarrow \text{L}$ pour les ligands en trans les uns des autres. Des ligands en trans peuvent entrer en compétition pour se lier par π -rétrodonation au métal. En effet, deux ligands en trans vont vouloir la même densité électronique d du métal ce qui va impliquer un affaiblissement mutuel de la π -rétrodonation M-L. Par exemple, quand un ligand est CO et le ligand L en trans est un ligand σ -donneur n'entravant pas la rétrodonation de CO, la force de la liaison M-CO augmente et le caractère $\text{M}=\text{C}=\text{O}$ de la liaison augmente par rapport au cas où L est lui-aussi un π -accepteur. En se basant sur les fréquences de

vibration IR de CO, les ligands ont pu être classés du meilleur π -accepteur au moins bon : $\text{NO}^+ > \text{CO} > \text{PF}_3 > \text{RNC} > \text{PCl}_3 > \text{P(OR)}_3 > \text{PR}_3 > \text{RCN} > \text{NH}_3$.

La comparaison de la géométrie des fragments M(CO)_5 et PY_3 avec les longueurs de liaison et les angles au sein des complexes $\text{M(CO)}_5\text{PY}_3$ donne des informations sur les modifications induites par la formation de la liaison M-PY_3 . Les liaisons M-CO axiales dans M(CO)_5 (i.e., trans par rapport au "trou") sont plus courtes que les liaisons équatoriales. Elles deviennent plus longues dans le complexe mais restent plus courtes que les liaisons M-CO(cis) . Il est à noter que les liaisons P-Y des ligands PY_3 dans les complexes sont toujours $\approx 0.01\text{-}0.02 \text{ \AA}$ plus courtes que dans PY_3 libre. On pourrait penser que la rétrodonation $\pi \text{ M} \rightarrow \text{PY}_3$ s'effectue dans l'orbitale $d(\pi)$ vide du phosphore plutôt que dans les orbitales antiliantes σ^* car la donation dans ces dernières impliquerait au contraire un allongement des liaisons P-Y . Ce n'est pas la seule cause possible du raccourcissement des liaisons P-Y , qui pourrait être dû par ailleurs à

- un changement dans l'hybridation des liaisons P-Y . La paire-libre du phosphore dans le ligand libre a un plus fort caractère s. Après la formation de la liaison M-P , la paire-libre du phosphore possède un plus fort caractère p que s. Ceci implique un raccourcissement des liaisons P-Y ;
- en outre, la modification de la charge atomique partielle sur le phosphore dans les complexes. Le phosphore devient chargé plus positivement à cause de la donation de charge $\text{P} \rightarrow \text{M}$. La charge positive plus importante sur l'atome P implique une donation $\text{X} \rightarrow \text{P}$ qui peut aussi expliquer le raccourcissement des liaisons P-X dans les complexes.

Les seules énergies de liaison expérimentales disponibles dans la littérature ont été obtenues par Nolan et Hoff grâce à la mesure des chaleurs de réaction des phosphines avec $(\text{toluène})\text{Mo(CO)}_3$ [157]. Ces auteurs ont estimé la force de liaison moyenne dans les complexes $(\text{CO})_3\text{Mo(PR}_3)_3$: $\text{Mo-PMe}_3=38.4 \text{ kcal/mol}$, $\text{Mo-PCl}_3=30.2 \text{ kcal/mol}$. Nos calculs sont respectivement en très bon et acceptable accord avec ces valeurs : $(\text{CO})_5\text{Mo-}$

$\text{PMe}_3=38.36$ kcal/mol, $(\text{CO})_5\text{Mo-PCl}_3=24.05$ kcal/mol. Les énergies de liaison des ligands phosphines pour chacun des métaux sont telles que $\text{PMe}_3 > \text{PH}_3 > \text{PCl}_3$, alors que les distances interatomiques M-P décroissent selon $\text{PMe}_3 > \text{PH}_3 > \text{PCl}_3$. Il n'y a donc pas de corrélation entre la longueur de liaison métal-ligand et l'énergie de cette liaison dans les complexes donneur-accepteur.

Analyse de la Liaison

Le tableau 5.1 (Annexes) donne les résultats de l'analyse NBO du ligand PY_3 dans les complexes et dans le ligand libre. Comme il a été mentionné auparavant, il devient clair que la paire-libre sur P dans PY_3 libre possède un caractère s dominant. Cette paire-libre acquiert plus de caractère p au sein des complexes : le pourcentage $\%s(\text{P})_{\text{lp}}$ ($<35\%$) est plus bas que celui de la contribution $\%p(\text{P})_{\text{lp}}$ ($>65\%$). La charge partielle suggère que les ligands PY_3 sont donneurs d'électrons. En effet, les ligands phosphines portent toujours une importante charge positive. Les charges partielles des ligands PY_3 montrent que pour tous les métaux étudiés, on a la tendance inattendue : $\text{PMe}_3 > \text{PH}_3 \gg \text{PCl}_3$. La séparation de la donation de charge $\text{M} \leftarrow \text{PY}_3$ en contributions de P d'une part et des groupes Y d'autre part montre que l'échange de charge intraligand joue un rôle significatif. Le phosphore est chargé plus positivement dans les complexes que dans les ligands libres. La tendance de $\Delta q(\text{P})$ est $\text{P}(\text{Me}_3) > \text{P}(\text{H}_3) \gg \text{P}(\text{Cl}_3)$ et une grande part de la donation de charge de PMe_3 , plus particulièrement de PCl_3 vient des substituants Y. L'effet de la rétrodonation dans les complexes $(\text{CO})_5\text{MPY}_3$ est important pour comprendre la liaison. Les ligands PY_3 sont de bons σ -donneurs mais ce sont aussi des π -accepteurs particulièrement PCl_3 . Les résultats du tableau 5.2 (Annexes) donnent l'ordre suivant pour ce qui est de la contribution π à la liaison M-PY_3 : $\text{PCl}_3 > \text{PH}_3 > \text{PMe}_3$. Ainsi, la donation de charge permet d'estimer l'effet total : σ -donation + caractère π -accepteur.

Le tableau 5.2 (Annexes) présente les résultats de l'analyse EDA des complexes $(\text{CO})_5\text{M-PY}_3$. Les énergies ΔE_{prep} sont très petites ce qui indique que la déformation des fragments

entre leurs géométries d'équilibre et leurs structures au sein des complexes n'est pas très marquée. En conséquence, les énergies d'interaction ΔE_{int} et de liaison D_e ont des valeurs similaires. La plus grande contribution à l'énergie d'interaction est en valeur absolue le terme répulsif ΔE_{Pauli} . Le rapport entre ΔE_{elstat} et ΔE_{orb} , i.e., entre l'attraction électrostatique et l'attraction covalente, diffère d'une phosphine à l'autre. Pour PH_3 , la liaison M- PH_3 est dominée par le caractère électrostatique car ΔE_{elstat} est toujours plus grand que ΔE_{orb} . La contribution de ΔE_{elstat} varie de 56.5% pour le complexe de chrome à 59.4% pour le complexe de tungstène. La contribution de symétrie π à l'interaction covalente pour les complexes avec PH_3 est élevée, environ un tiers. Considérons maintenant les complexes avec PMe_3 . Les énergies d'interaction des complexes avec PMe_3 sont ≈ 10 kcal/mol plus grandes que les valeurs correspondantes avec PH_3 . Toutes les contributions ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} et ΔE_{orb} sont plus importantes que pour les complexes avec PH_3 . En outre les longueurs de liaison sont allongées par rapport aux complexes avec PH_3 . Le tableau 5.1 (Annexes) met en évidence que la paire-libre sur PMe_3 dans les complexes a un caractère p plus développé que la paire-libre sur PH_3 . La décomposition de l'énergie d'interaction est en accord avec ce constat. En effet, la contribution ΔE_{σ} est plus grande pour les complexes avec PH_3 que ceux avec PMe_3 . Cependant, si l'on compare les liaisons plus fortes des complexes avec PMe_3 à leurs analogues avec PH_3 , on voit que leur force plus élevée est due à l'attraction électrostatique plutôt qu'à l'attraction orbitalaire. La contribution de ΔE_{elstat} au total des interactions attractives varie de 60.7% pour le complexe de chrome à 65.0% pour celui de tungstène. Enfin, la partition de l'énergie pour les complexes avec PCl_3 révèle de grandes différences par rapport aux complexes de PH_3 et PMe_3 . Les liaisons M-P ont avec PCl_3 des caractères électrostatique et covalent équivalents ainsi que des contributions σ et π à ΔE_{orb} quasiment égales, même si la contribution π est toujours inférieure à la contribution σ . Aucune des contributions à l'énergie d'interaction n'a la même tendance que ΔE_{int} (cf. Annexes Fig. 5.3), i.e., $\text{PMe}_3 > \text{PH}_3 > \text{PCl}_3$ en valeur absolue. La meilleure corrélation est entre ΔE_{int} et ΔE_{elstat} . Ce résultat suggère

que l'interaction électrostatique est le facteur qui caractérise le mieux la force de liaison $(\text{CO})_5\text{M-PY}_3$. Les résultats du tableau 5.2 (Annexes) donnent l'ordre suivant pour ce qui est de la contribution π à la liaison M-PY_3 : $\text{PCl}_3 > \text{PH}_3 > \text{PMe}_3$.

Les énergies de liaison des ligands phosphines pour tout métal M de l'étude sont telles que $\text{PMe}_3 > \text{PH}_3 > \text{PCl}_3$ alors que les distances décroissent selon la série : $\text{PMe}_3 > \text{PH}_3 > \text{PCl}_3$. La décomposition de l'énergie d'interaction indique que PH_3 et PMe_3 sont plus électrostatiquement liés aux métaux que de façon covalente. La contribution électrostatique représente entre 56% et 65% des interactions attractives. Les interactions orbitales pour M-PH_3 et M-PMe_3 ont un caractère σ (66%-75%) plus fort que π (25%-34%). La liaison M-PCl_3 est pratiquement pour moitié covalente et électrostatique. La liaison π contribue pour $\approx 50\%$ au terme orbitalaire.

5.2.2 Liaisons avec les éléments du groupe principal

Après l'étude détaillée des complexes $(\text{CO})_5\text{M-PY}_3$, nous allons être plus succincts en ce qui concerne les autres séries de composés étudiés.

Les liaisons chimiques des phosphines ont été aussi étudiées dans des complexes avec des acides de Lewis contenant des atomes du groupe principal, le bore et l'aluminium : $\text{X}_3\text{B-PY}_3$ et $\text{X}_3\text{Al-PY}_3$ avec $\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{Cl}$ et $\text{Y} = \text{H}, \text{Me}, \text{Cl}$. Les géométries des complexes ont été optimisées en C_{3v} . Les minima correspondent tous à la conformation décalée des molécules. Les résultats de la décomposition de l'énergie pour l'atome de bore sont donnés au tableau 5.3 (Annexes), les données pour les complexes d'aluminium sont dans le tableau 5.4 (Annexes). Le calcul des énergies de liaison montre que le ligand phosphine PCl_3 forme une liaison raisonnablement forte avec BH_3 ($D_e = 22.1$ kcal/mol) mais pas avec BCl_3 (-5.41 kcal/mol) ou BMe_3 (-1.41 kcal/mol). Les géométries optimisées de $\text{Cl}_3\text{B-PCl}_3$ et $\text{Me}_3\text{B-PCl}_3$ sont seulement des espèces cinétiquement liées qui se dissocient en fragments moléculaires après le passage d'une faible barrière d'activation (l'énergie de liaison est

négative mais faible en valeur absolue <6 kcal/mol).

La nature des liaisons B-P au sein des complexes $\text{H}_3\text{B-PH}_3$, $\text{H}_3\text{B-PCl}_3$ est similaire. La liaison est due pour environ un tiers au terme électrostatique et pour deux tiers au terme covalent. La partie covalente se divise en 80% de contribution σ et 20% de contribution π . La contribution électrostatique à la liaison est plus grande pour le complexe $\text{H}_3\text{B-PH}_3$ pour lequel la liaison B-P est la plus forte. Les complexes de bore avec la base de Lewis PMe_3 ont des énergies différentes du reste de la série. Ils forment tous des liaisons B-P plus ou moins fortes. Les énergies d'interaction de $\text{H}_3\text{B-PMe}_3$ (-55.28 kcal/mol) et de $\text{Cl}_3\text{B-PMe}_3$ (-52.73 kcal/mol) sont du même ordre. L'énergie de dissociation moins élevée pour $\text{Cl}_3\text{B-PMe}_3$ ($D_e=21.29$ kcal/mol, $\Delta E_{\text{prep}}=31.44$ kcal/mol) s'explique par une énergie de préparation plus grande que pour $\text{H}_3\text{B-PMe}_3$ ($D_e=39.76$ kcal/mol, $\Delta E_{\text{prep}}=15.52$ kcal/mol). En outre, en valeur absolue tout comme en pourcentage des interactions attractives, le terme électrostatique est plus élevé dans $\text{X}_3\text{B-PMe}_3$ que dans les autres complexes mais la contribution π au terme covalent est plus faible.

Les données énergétiques des complexes d'aluminium montrent que c'est également PMe_3 qui forme les liaisons les plus fortes avec AlX_3 . Mais il existe des différences entre les liaisons Al-P et B-P. Les liaisons $\text{X}_3\text{Al-PMe}_3$ ont un caractère électrostatique encore plus fort que leurs analogues avec le bore ce qui explique la force plus élevée de la liaison $\text{Cl}_3\text{Al-PMe}_3$ par rapport à $\text{H}_3\text{Al-PMe}_3$. Pour tous les complexes d'aluminium, les $\approx 40\%$ de la contribution covalente à la liaison Al-P sont dominés par la composante σ (74%-86%). La principale différence entre les complexes de bore et d'aluminium est que la part des interactions covalentes dans la liaison est beaucoup plus importante pour B-P que pour Al-P. Par conséquent, BH_3 est un fort acide de Lewis contrairement à AlH_3 . La substitution des hydrogènes par des chlores dans AlX_3 amplifie l'aspect électrostatique de la liaison et donc AlCl_3 forme une liaison donneur-accepteur plus forte avec PY_3 que AlH_3 .

Pour clarifier les effets de la rétrodonation, comparons B- PY_3 et Cr- PY_3 . La charge

partielle $q(\text{PY}_3)$ dans $\text{X}_3\text{B-PY}_3$ range les groupes PY_3 dans l'ordre suivant : $\text{PMe}_3 > \text{PH}_3 > \text{PCl}_3$. Comme les effets de la rétrodonation sont inexistantes dans $\text{X}_3\text{B-PY}_3$, on peut dire que PCl_3 est le moins bon ligand donneur et la part ΔE_π de ΔE_{orb} dans les complexes des éléments du groupe principal vient de la relaxation intraligand.

5.3 Ligands amines

5.3.1 Liaisons avec les métaux de transition du groupe 6

Les complexes $\text{M}(\text{CO})_5\text{NY}_3$ sont aussi des octaèdres distordus. Pour les mêmes raisons et après les mêmes vérifications que dans le cas des phosphines, les décompositions de l'énergie ont été réalisées sur les structures décalées en C_s . Pour le ligand NH_3 , d'autres résultats théoriques en accord avec nos travaux ont été publiés par van Wüllen dans le même article que les données concernant $\text{M}(\text{CO})_5\text{PY}_3$ avec $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ et $\text{Y} = \text{H}, \text{Me}$ [156]. A notre connaissance, il n'existe aucune donnée expérimentale sur les composés à l'étude.

Considérons en particulier pour discuter des propriétés géométriques les complexes $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NCl}_3$ (C) et $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ (D). Le fragment $\text{M}(\text{CO})_5$ au sein des complexes C et D est proche d'une structure pyramidale à base carrée. Les angles entre les groupements CO sont proches de 90° respectivement 89.8° – 90.1° et 90.0° – 90.1° . NH_3 dans D a pratiquement la symétrie C_{3v} alors que la liaison N-Cl dans le plan de symétrie dans C est légèrement plus courte ($\approx 0.02 \text{ \AA}$) que les deux autres liaisons N-Cl qui sont égales.

Les distances M-CO calculées montrent que les ligands CO en cis par rapport à NY_3 sont plus longues que les liaisons en trans du groupe à NY_3 . Les complexes avec le ligand NH_3 ont toujours les liaisons M-N les plus courtes mais aussi les liaisons M-CO(trans) les plus longues en comparaison avec NCl_3 et NMe_3 . Comme dans le cas de PCl_3 dans les complexes avec les ligands phosphines, ce résultat corrobore le modèle de la rétrodonation

compétitive $M \rightarrow L$ pour les ligands en trans les uns des autres.

Les liaisons M-CO axiales dans $M(\text{CO})_5$ libre sont plus courtes que les liaisons équatoriales. Dans les complexes $M(\text{CO})_5\text{NY}_3$, elles s'allongent mais restent plus courtes que M-CO(cis). Les ligands NY_3 présentent quant à eux des liaisons N-Y égales (cas de NH_3) ou plus longues $\approx 0.01\text{-}0.04\text{\AA}$ que dans NY_3 libre. Contrairement au cas des ligands PY_3 , on pourrait penser que la rétrodonation $\pi M \rightarrow \text{PY}_3$ survient dans les orbitales antiliantes σ^* . Cet allongement pourrait provenir également du changement dans l'hybridation des liaisons N-Y ou de la modification de la charge partielle sur l'azote dans les complexes. Nous verrons cela plus en détail quand nous exploiterons les résultats des analyses NBO et EDA. Les énergies de liaison des ligands amines pour chacun des métaux sont telles que $\text{NH}_3 > \text{NMe}_3 > \text{NCl}_3$, alors que les distances interatomiques M-N décroissent selon $\text{NMe}_3 > \text{NCl}_3 > \text{NH}_3$. Ainsi, longueurs de liaison et forces de liaison ne sont pas corrélées non plus pour ces complexes donneur-accepteur.

Le tableau 5.7 (Annexes) présente les résultats de l'analyse NBO du ligand NY_3 dans les complexes et dans le ligand libre. Pour NH_3 et NMe_3 libres, la paire-libre a un caractère p dominant (respectivement 72.5% et 83.4%), alors que pour NCl_3 libre la paire-libre est dominée par le caractère s (73.9%). Le caractère p de la paire-libre sur l'azote est accentué dans les complexes avec NH_3 , diminué dans les complexes avec NMe_3 . L'hybridation de la paire-libre dans le cas de NCl_3 change selon les métaux. Avec le chrome, l'hybridation reste similaire à celle du ligand libre alors que dans $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NCl}_3$ et $\text{W}(\text{CO})_5\text{NCl}_3$ la paire-libre de NCl_3 n'est plus identifiée par l'analyse NBO comme une paire-libre. Par exemple, dans $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NCl}_3$, une liaison entre Mo et N est à 75.6% formée par la paire-libre sur l'azote dont l'hybridation est environ 50% s et 50% p. La charge partielle suggère que les ligands NY_3 sont des donneurs d'électrons sauf NCl_3 . Dans les complexes de chrome et de molybdène, la charge partielle de NCl_3 tend vers 0. Avec le tungstène, la charge partielle du groupe NCl_3 est négative : NCl_3 est alors un accepteur d'électrons. On a la tendance suivante pour les charges partielles des ligands NY_3 pour les trois métaux

étudiés : $\text{NH}_3 > \text{NMe}_3 \gg \text{NCl}_3$. Pour NH_3 et NMe_3 , l'azote est chargé négativement dans les complexes comme dans le ligand libre mais la contribution à la donation de charge de l'azote, $\Delta q(\text{N})$, est toujours positive et sa tendance est : $\text{NH}_3 > \text{NMe}_3$. Une grande part de la donation de charge de NH_3 et NMe_3 vient des substituants Y. Cette part est proportionnellement plus importante pour les amines que pour les phosphines.

Le tableau 5.8 (Annexes) présente les résultats de l'analyse EDA des complexes $(\text{CO})_5\text{M-NY}_3$. Les énergies ΔE_{prep} sont petites (< 3 kcal/mol). Les fragments ne sont pas très déformés dans les complexes par rapport à leurs géométries d'équilibre. Pour chacun des complexes, l'énergie d'interaction et celle de liaison sont proches. La plus grande contribution à l'énergie d'interaction est en valeur absolue le terme ΔE_{elstat} pour les complexes avec Y= H, Me ; pour l'amine NCl_3 , c'est le terme ΔE_{Pauli} . Le rapport entre la contribution électrostatique et la contribution covalente est différente pour chaque amine. Pour NH_3 , la liaison M- NH_3 est dominée par le caractère électrostatique. Pour le complexe de chrome, ΔE_{elstat} contribue pour 66.7% et pour le complexe de tungstène pour 68.8%. La contribution de symétrie π à l'interaction covalente pour les complexes avec NH_3 est proche de 20%. Les énergies d'interaction des complexes avec NMe_3 sont ≈ 5 kcal/mol plus petites que les valeurs correspondantes avec NH_3 . Les longueurs de liaison sont allongées par rapport aux complexes avec NH_3 . Le tableau 5.7 (Annexes) met en évidence que la paire-libre sur NMe_3 dans les complexes a un caractère p plus développé que la paire-libre sur NH_3 . En outre, la décomposition de l'énergie d'interaction montre que la contribution ΔE_{σ} est plus grande pour les complexes avec NH_3 que ceux avec NMe_3 . Les liaisons M- NY_3 plus fortes dans les cas où Y=H par rapport à Y=Me peuvent s'expliquer par des énergies de préparation plus importantes dans le cas Y=Me car les autres contributions ne diffèrent pas beaucoup. On rappelle que les liaisons M- PMe_3 sont plus fortes que les liaisons M- PH_3 à cause de l'attraction électrostatique. En ce qui concerne les liaisons M- NCl_3 , le caractère électrostatique est d'environ 55% et la part covalente est donc $\approx 45\%$. ΔE_{orb} se divise en 60% σ et 40% π . La figure 5.4 (Annexes) montre que la tendance que

ΔE_{int} , i.e., $\text{NH}_3 > \text{NMe}_3 > \text{NCl}_3$ en valeur absolue. La meilleure corrélation est comme pour les phosphines entre ΔE_{int} et ΔE_{elstat} . La contribution π à la liaison M-NY₃ range les groupements amines dans l'ordre suivant : $\text{NCl}_3 > \text{NMe}_3 > \text{NH}_3$ ($\text{PCl}_3 > \text{PH}_3 > \text{PMe}_3$).

Les énergies de liaison des ligands amines pour tout métal M de l'étude sont telles que $\text{NH}_3 > \text{NMe}_3 \gg \text{NCl}_3$ alors que les distances décroissent selon la série : $\text{NMe}_3 > \text{NCl}_3 > \text{NH}_3$. La décomposition de l'énergie d'interaction indique que NH_3 et NMe_3 sont plus électrostatiquement liés aux métaux que de façon covalente. La contribution électrostatique représente 65%-69% des interactions attractives. Les interactions orbitales pour M-NH₃ et M-NMe₃ ont un caractère σ (71%-84%) plus fort qu'un caractère π (16%-29%). La liaison M-NCl₃ est pour $\approx 45\%$ covalente et pour $\approx 55\%$ électrostatique. La liaison σ contribue pour $\approx 60\%$ au terme orbitalaire.

5.3.2 Liaisons avec les éléments du groupe principal

Les liaisons chimiques des amines ont été étudiées dans des complexes avec des acides de Lewis contenant des atomes du groupe principal, le bore et l'aluminium : $\text{X}_3\text{B-NY}_3$ et $\text{X}_3\text{Al-NY}_3$ avec X= H, Me, Cl et Y= H, Me, Cl. Les résultats de la décomposition de l'énergie pour l'atome de bore sont indiqués au tableau 5.9 (Annexes), les données pour les complexes d'aluminium sont dans le tableau 5.10 (Annexes). Le calcul des énergies de liaison montre que le ligand amine NCl_3 forme une liaison raisonnablement forte avec BH_3 ($D_e = 13.98$ kcal/mol) mais pas avec BCl_3 (-11.56 kcal/mol) ni BMe_3 (-6.81 kcal/mol). Les géométries de $\text{Cl}_3\text{B-NCl}_3$ et $\text{Me}_3\text{B-NCl}_3$ utilisées pour faire la décomposition de l'énergie d'interaction ne sont pas celles optimisées des complexes car nous n'avons pas trouvé de minimum sur la surface de potentiel. La distance B-N pour chacun des complexes $\text{X}_3\text{B-NCl}_3$ (Y= Cl, Me) a été gelée à la distance d'équilibre B-N dans $\text{H}_3\text{B-NCl}_3$ soit 1.624 Å.

La nature des liaisons B-N au sein des complexes $\text{H}_3\text{B-NY}_3$. $\text{Cl}_3\text{B-NY}_3$ avec Y= H ou Me est similaire. La liaison est due moitié au terme électrostatique et pour l'autre

moitié au terme covalent, le terme électrostatique étant toujours légèrement dominant. La partie covalente se divise en 85%–90% de contribution σ pour respectivement Y= H et Me et 10%–15% de contribution π . Les complexes de bore avec l'acide de Lewis BMe₃ diffèrent des complexes avec le même substituant Y. Ils forment des liaisons B-N moins fortes : les énergies d'interaction de Me₃B-NH₃ (-27.71 kcal/mol) et de Me₃B-NMe₃ (-31.28 kcal/mol). En effet, malgré l'allongement de la liaison B-N dans ces complexes, le terme de Pauli est important et n'est pas compensé par les termes attractifs. Les énergies de dissociation moins élevées pour Cl₃B-NY₃ par rapport à H₃B-NY₃ s'expliquent par une énergie de préparation plus grande.

Les données énergétiques des complexes d'aluminium montrent que c'est également NMe₃ qui forment les liaisons les plus fortes avec AlX₃. Mais il existe des différences entre les liaisons Al-N et B-N. Les liaisons X₃Al-NMe₃ ont un caractère électrostatique encore plus fort que leurs analogues avec le bore. On peut avoir des conclusions analogues à celles pour les phosphines liées à AlY₃. Bien que les liaisons Cl₃Al-NY₃ soient les plus courtes, leurs énergies sont les plus importantes si l'on compare les énergies de liaison entre H₃Al-NY₃ et Me₃Al-NY₃. Du fait de leurs liaisons Al-N plus courtes, le terme répulsif de Pauli augmente mais il est compensé par des termes attractifs eux aussi plus grands en valeur absolue. Pour la série Y=Cl, la part de l'électrostatique est toujours d'environ 55% et celle des interactions covalentes d'environ 45% (75% σ et 25% π).

La force de la contribution π des ligands NY₃ en interaction avec BX₃ et AlX₃ les range dans l'ordre suivant : NCl₃ > NMe₃ > NH₃.

5.4 Discussion et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié différents types de complexes contenant des amines et des phosphines. L'étude des effets stériques et électroniques, des termes ionique et covalent ainsi que des interactions σ et π pour les ligands à l'étude a été réalisée dans le

but d'identifier les différences fondamentales entre ces deux types de ligands. Les résultats des analyses NBO et EDA montrent que la part des effets électrostatiques dans la liaison avec NY_3 est toujours plus importante que celle relative à son analogue PY_3 . En outre, les termes covalents σ et π ont les mêmes poids relatifs pour NY_3 et PY_3 exceptés NCl_3 et PCl_3 liés aux métaux. Pour $\text{Y}=\text{Cl}$, notons d'abord que les liaisons avec les métaux ou les éléments du groupe principal sont faibles ou ont des énergies de liaison négatives sauf pour PCl_3 lié aux métaux. De plus, avec les métaux liés à NCl_3 , on a : $\Delta E_{\text{elstat}} \approx 60\%$, $\Delta E_{\text{orb}} \approx 40\%$ dont $\Delta E_{\pi} \approx 40\%$ et la paire-libre sur l'azote est hybridée p à moins de 50%. Pour PCl_3 , l'hybridation sur le phosphore est dominée par le caractère p (>70%) et $\Delta E_{\text{elstat}} \approx 50\%$, $\Delta E_{\text{orb}} \approx 50\%$ dont $\Delta E_{\pi} \approx 50\%$. Toutes les contributions sont plus importantes pour PY_3 liés aux métaux que pour NY_3 liés aux métaux. Voyons plus en détails les complexes métalliques de PY_3 et NY_3 avec le chrome. Les tendances sont similaires pour les trois métaux. Pour NH_3 , NMe_3 , PH_3 et PMe_3 , l'énergie d'interaction électrostatique domine le total des interactions attractives. De plus, pour les ligands ci-dessus, les interactions covalentes sont majoritairement de symétrie σ . On peut dire que les ligands NH_3 , NMe_3 , PH_3 et PMe_3 sont de bons σ -donneurs et de faibles π -accepteurs. En effet, sur la figure 5.1, on distingue une interaction entre la σ LUMO du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_5$ et la σ HOMO de PH_3 et NH_3 respectivement mais que l'interaction liante entre la π HOMO de $\text{Cr}(\text{CO})_5$ et la π LUMO de EH_3 ne contient que très peu voir pas du tout de caractère π LUMO de EH_3 ($\approx 3\%$ pour $\text{E}=\text{P}$ et $< 1\%$ pour $\text{E}=\text{N}$). Par ailleurs, si l'on regarde les diagrammes orbitaux partiels pour PCl_3 et NCl_3 (cf. Fig. 5.2), on peut dire que la π LUMO de PCl_3 participe à des orbitales liantes ce qui le cas de la π LUMO de NCl_3 . Ainsi, le ligand PCl_3 est π -accepteur alors que NCl_3 ne l'est pas. On peut observer sur les diagrammes orbitaux partiels 5.2 que l'orbitale résultante de l'interaction π LUMO de PCl_3 avec π HOMO de $\text{Cr}(\text{CO})_5$ est délocalisée sur le phosphore. En outre, en analysant la composition de l'orbitale π LUMO, on voit que les 3d du phosphore participent à cette interaction. Les énergies de liaison calculées

et les décompositions de l'énergie d'interaction montrent qu'aucun modèle simple ne peut expliquer la force des interactions donneur-accepteur pour les complexes des métaux de transition comme pour les alanes et les boranes. Les énergies de liaison des composés étudiés sont reportées sur la figure 5.5 (Annexes). Cette figure montre que lié aux métaux ou aux boranes, PMe_3 est la meilleure base de Lewis alors que NMe_3 est la meilleure base de Lewis avec les alanes. Dans tous les cas, PCl_3 et NCl_3 sont les bases les moins fortes. On peut dire que les effets inductifs +I des chlores prévalent sur leurs effets mésomères -M. L'hybridation de la paire-libre sur P pour PMe_3 est différent dans PMe_3 isolé et PMe_3 dans les complexes. Le caractère s de la paire-libre dans PMe_3 est de 55.1%. Dans les complexes métalliques, ce caractère varie de 13.7% (M=Cr) à 21.2% (M=W). Pour BH_3PMe_3 , la paire-libre est à 36% de caractère s. Dans le même temps, la valeur des angles YPY croît selon : $(\text{PMe}_3) < (\text{PMe}_3)_M < (\text{PMe}_3)_{\text{BH}_3\text{PH}_3}$. Ces observations sont en accord avec le fait que l'hybridation de la paire-libre a un effet géométrique : un phosphore sp^2 est plan, un phosphore sp^3 est tétraédrique. Cependant, pour PCl_3 isolé, la paire-libre est à 80% de caractère s, ce caractère ne pèse plus que 22% dans $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PCl}_3$ pour autant ClPCl est égal à 101.1° dans PCl_3 isolé et 99.9° dans $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PCl}_3$. La liaison est directement influencée par la paire-libre. Plus le caractère p de la paire-libre de E dans EY_3 est grand, plus les valeurs de ΔE_{elstat} , ΔE_{Pauli} et ΔE_{σ} sont importants. Lorsque le caractère p de la paire-libre augmente, elle devient plus directionnelle : elle pointe dans la direction de la liaison. La possibilité de rétrodonation explique que les liaisons M- ECl_3 soient plus fortes que les liaisons Al/B- ECl_3 . Rappelons que la rétrodonation est plus efficace pour E=P car les orbitales d du phosphore sont accessibles et permettent à la π -LUMO de se rapprocher énergétiquement de la π -HOMO sur $\text{M}(\text{CO})_5$.

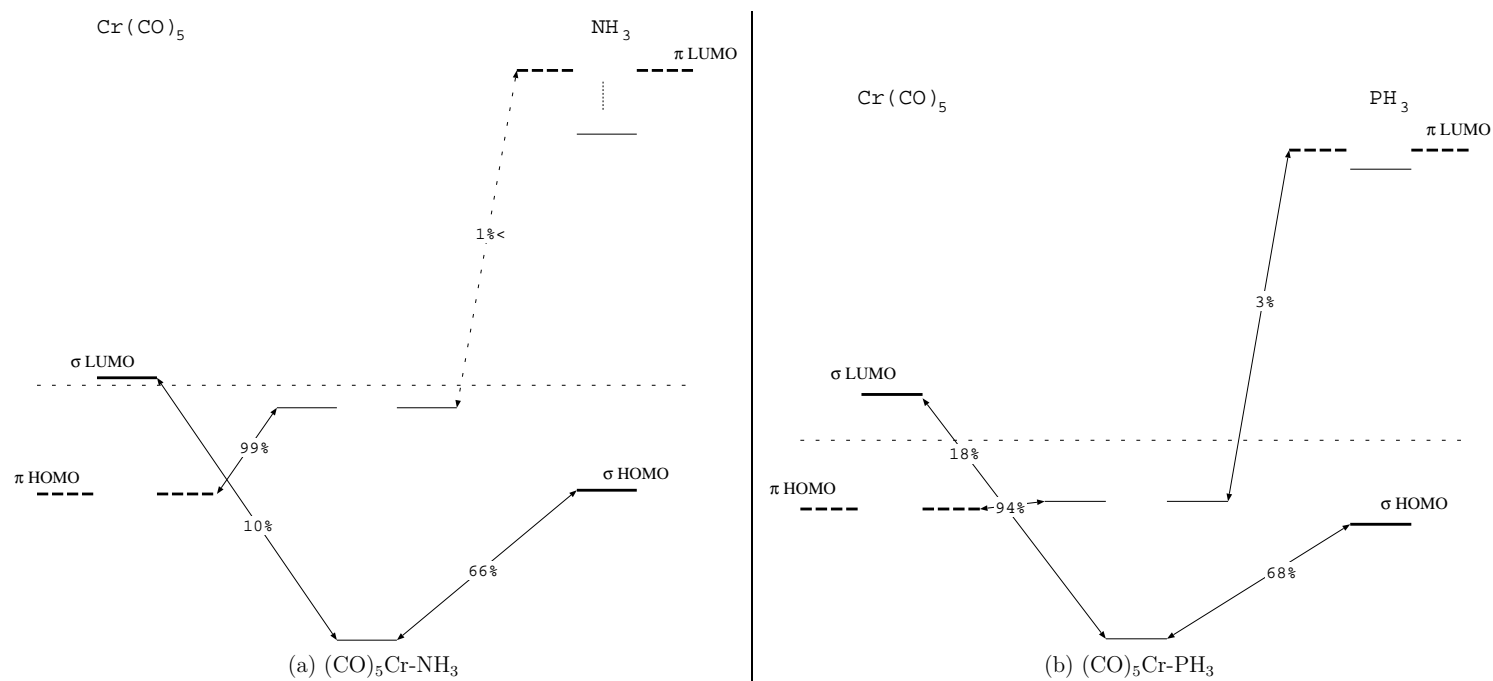


FIG. 5.1 – Diagramme orbitalaire partiel de $(\text{CO})_5\text{Cr-NH}_3$ (a) et $(\text{CO})_5\text{Cr-PH}_3$ (b) incluant la σ LUMO et la π HOMO de Cr(CO)_5 ainsi que la π LUMO et la σ HOMO de EH_3 (E= N, P).

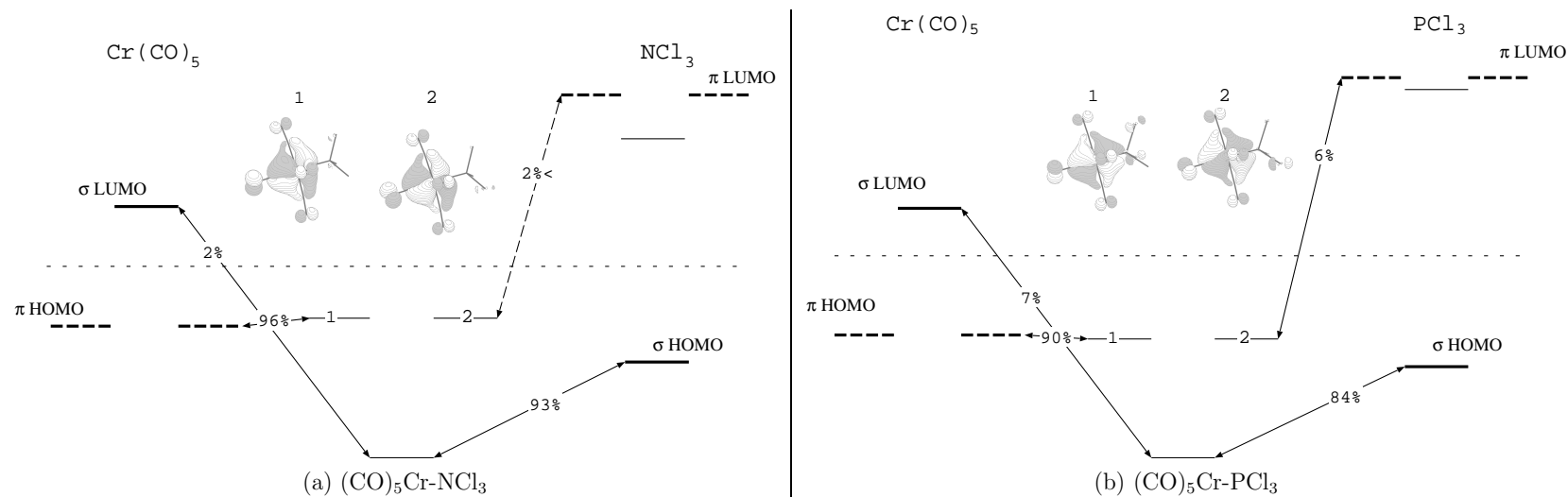


FIG. 5.2 – Diagramme orbitalaire partiel de $(\text{CO})_5\text{Cr-NCl}_3$ (a) et $(\text{CO})_5\text{Cr-PCl}_3$ (b) incluant la σ LUMO et la π HOMO de $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ainsi que la π LUMO et la σ HOMO de ECl_3 (E= N, P).

5.5 Annexes du chapitre 5

5.5.1 Ligands phosphines

Liaisons avec les métaux de transition du groupe 6

M		PH ₃	PCl ₃	PMe ₃
ligand libre	%s(P)lp	56.7	80.3	55.1
	%p(P)lp	43.2	19.7	44.9
	<i>q</i> (P)	-0.034	0.744	0.824
	<i>SPG</i>	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}
Cr	%s(P)lp	22.9	21.8	13.7
	%p(P)lp	77.1	78.2	86.3
	<i>q</i> (P)	0.231	0.860	1.148
	<i>q</i> (PY ₃)	0.379	0.260	0.468
	Δq (P)	0.265	0.116	0.324
	Δq (Y ₃)	0.114	0.144	0.144
	<i>Cr-P</i> Å	<i>2.363</i>	<i>2.299</i>	<i>2.394</i>
	<i>SPG</i>	<i>C</i> _s	<i>C</i> _s	<i>C</i> _s
Mo	%s(P)lp	29.8	29.6	18.9
	%p(P)lp	70.2	70.4	81.0
	<i>q</i> (P)	0.175	0.836	1.083
	<i>q</i> (PY ₃)	0.324	0.214	0.403
	Δq (P)	0.209	0.092	0.259
	Δq (Y ₃)	0.115	0.122	0.144
	<i>Mo-P</i> Å	<i>2.527</i>	<i>2.454</i>	<i>2.551</i>
	<i>SPG</i>	<i>C</i> ₁	<i>C</i> _s	<i>C</i> _s
W	%s(P)lp	32.0	32.3	21.2
	%p(P)lp	67.9	67.7	78.8
	<i>q</i> (P)	0.173	0.817	1.071
	<i>q</i> (PY ₃)	0.326	0.198	0.398
	Δq (P)	0.207	0.073	0.247
	Δq (Y ₃)	0.119	0.125	0.151
	<i>W-P</i> Å	<i>2.516</i>	<i>2.442</i>	<i>2.542</i>
	<i>SPG</i>	<i>C</i> _s	<i>C</i> _s	<i>C</i> _s

TAB. 5.1 – Résultats de l'analyse NBO au niveau BP86/II : hybridation de la paire-libre du phosphore dans le ligand seul PY₃ et dans les complexes (CO)₅M-PY₃, charge partielle *q* de l'atome de phosphore et du ligand PY₃.

	Cr(CO) ₅ PY ₃	Mo(CO) ₅ PY ₃	W(CO) ₅ PY ₃
	Y=H		
<i>M-P</i> Å	2.352	2.530	2.514
ΔE_{int}	-33.28	-31.36	-36.32
ΔE_{Pauli}	82.77	70.56	86.49
ΔE_{elstat}	-65.56(56.5%) ^a	-58.96(57.8%) ^a	-72.98(59.4%) ^a
ΔE_{orb}	-50.50(43.5%) ^a	-42.97(42.2%) ^a	-49.83(40.6%) ^a
$\Delta E(A')$	-42.72	-35.68	-41.66
$\Delta E(A'')$	-7.78	-7.28	-8.17
ΔE_{σ}	-34.94(69.2%) ^b	-28.41(66.1%) ^b	-33.49(67.2%) ^b
ΔE_{π}	-15.56(30.8%) ^b	-14.56(33.9%) ^b	-16.34(32.8%) ^b
ΔE_{prep}	1.36	1.94	2.26
$-D_e$	-31.92	-29.42	-34.06
	Y=Cl		
<i>M-P</i> Å	2.300	2.465	2.460
ΔE_{int}	-27.72	-26.06	-30.95
ΔE_{Pauli}	78.67	70.94	83.63
ΔE_{elstat}	-49.67(46.7%) ^a	-45.25(46.6%) ^a	-55.54(48.5%) ^a
ΔE_{orb}	-56.72(53.3%) ^a	-51.75(53.4%) ^a	-59.06(51.5%) ^a
$\Delta E(A')$	-43.63	-39.22	-45.28
$\Delta E(A'')$	-13.09	-12.53	-13.78
ΔE_{σ}	-30.54(53.8%) ^b	-26.69(51.6%) ^b	-31.50(53.3%) ^b
ΔE_{π}	-26.18(46.2%) ^b	-25.06(48.4%) ^b	-27.56(46.7%) ^b
ΔE_{prep}	1.24	2.01	2.27
$-D_e$	-26.48	-24.05	-28.68
	Y=Me		
<i>M-P</i> Å	2.396	2.558	2.556
ΔE_{int}	-43.16	-40.66	-46.33
ΔE_{Pauli}	93.41	84.12	98.67
ΔE_{elstat}	-82.94(60.7%) ^a	-79.30(63.5%) ^a	-94.20(65.0%) ^a
ΔE_{orb}	-53.62(39.3%) ^a	-45.48(36.5%) ^a	-50.79(35.0%) ^a
$\Delta E(A')$	-46.86	-39.16	-43.98
$\Delta E(A'')$	-6.76	-6.32	-6.81
ΔE_{σ}	-40.10(74.8%) ^b	-32.84(72.2%) ^b	-37.17(73.2%) ^b
ΔE_{π}	-13.52(25.2%) ^b	-12.64(27.8%) ^b	-13.62(26.8%) ^b
ΔE_{prep}	1.65	2.30	2.69
$-D_e$	-41.51	-38.36	-43.64

TAB. 5.2 – Résultats de l'analyse EDA au niveau BP86/TZ2P. Energies en kcal/mol. ^aPourcentage du total des interactions attractives $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$. ^b Pourcentage du total des interactions orbitales ΔE_{orb} .

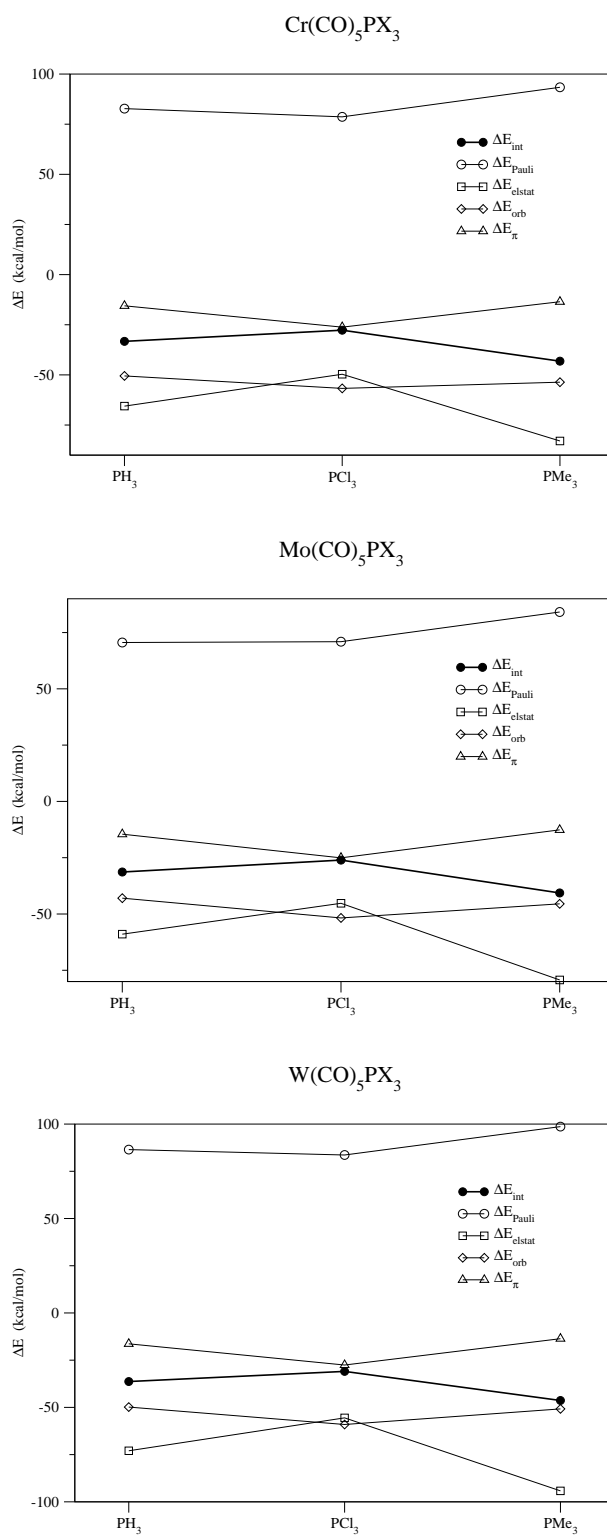


FIG. 5.3 – Termes énergétiques de l'analyse EDA ainsi que ΔE_{int} . Energies en kcal/mol.

Liaisons avec les éléments du groupe principal

	BH ₃ PY ₃	BCl ₃ PY ₃	BMe ₃ PY ₃
		Y=H	
<i>B-P</i> Å	1.939	2.026	2.070
ΔE_{int}	-38.58	-25.14	-14.72
ΔE_{Pauli}	113.29	166.36	112.14
ΔE_{elstat}	-57.95(38.2%) ^a	-89.75(46.1%) ^a	-59.43(46.8%) ^a
ΔE_{orb}	-93.92(61.8%) ^a	-104.74(53.8%) ^a	-67.44(53.2%) ^a
ΔE_{σ}	-79.27 (84.6%) ^b	-92.00 (87.8%) ^b	-56.94 (84.4%) ^b
ΔE_{π}	-14.65(15.6%) ^b	-12.64(12.1%) ^b	-10.42(15.5%) ^b
ΔE_{A_2}	0.00	-0.10	-0.08
ΔE_{prep}	12.23	22.97	13.65
$-D_e$	-26.35	-2.17	-1.07
		Y=Cl	
<i>B-P</i> Å	1.909	2.166	2.110
ΔE_{int}	-30.75	-8.44	-6.79
ΔE_{Pauli}	112.36	109.72	94.04
ΔE_{elstat}	-48.70(34.0%) ^a	-50.19(42.5%) ^a	-44.01(43.6%) ^a
ΔE_{orb}	-94.41(66.0%) ^a	-67.97(57.5%) ^a	-56.82(56.4%) ^a
ΔE_{σ}	-73.90 (78.3%) ^b	-56.19 (82.7%) ^b	-43.36 (76.3%) ^b
ΔE_{π}	-20.51(21.7%) ^b	-11.70(17.2%) ^b	-13.36(23.5%) ^b
ΔE_{A_2}	0.00	-0.09	-0.10
ΔE_{prep}	8.65	13.85	8.2
$-D_e$	-22.1	5.41	1.41
		Y=Me	
<i>B-P</i> Å	1.924	1.986	2.014
ΔE_{int}	-55.28	-52.73	-32.05
ΔE_{Pauli}	130.73	201.19	139.94
ΔE_{elstat}	-79.38(42.7%) ^a	-121.81(48.0%) ^a	-84.70(49.2%) ^a
ΔE_{orb}	-106.63(57.3%) ^a	-132.11(52.0%) ^a	-87.29(50.8%) ^a
ΔE_{σ}	-92.72 (86.9%) ^b	-119.04 (90.1%) ^b	-76.05 (87.1%) ^b
ΔE_{π}	-13.93(13.0%) ^b	-12.81(9.7%) ^b	-11.03(12.6%) ^b
ΔE_{A_2}	-0.02	-0.26	-0.21
ΔE_{prep}	15.52	31.44	20.09
$-D_e$	-39.76	-21.29	-11.96

TAB. 5.3 – Résultats de l'analyse EDA au niveau BP86/TZ2P. Energies en kcal/mol. ^aPourcentage du total des interactions attractives $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$. ^b Pourcentage du total des interactions orbitales ΔE_{orb} .

	AlH ₃ PY ₃	AlCl ₃ PY ₃	AlMe ₃ PY ₃
		Y=H	
<i>Al-P</i> Å	2.560	2.520	2.648
ΔE_{int}	-16.36	-22.07	-10.21
ΔE_{Pauli}	39.57	55.05	35.60
ΔE_{elstat}	-28.63(51.2%) ^a	-40.22(52.1%) ^a	-25.45(55.6%) ^a
ΔE_{orb}	-27.31(48.8%) ^a	-36.90(47.9%) ^a	-20.36(44.4%) ^a
ΔE_{σ}	-22.65 (82.9%) ^b	-31.56 (85.5%) ^b	-16.70 (82.0%) ^b
ΔE_{π}	-4.66(17.1%) ^b	-5.31(14.4%) ^b	-3.63(17.8%) ^b
ΔE_{A_2}	0.00	-0.03	-0.03
ΔE_{prep}	2.93	7.08	2.92
$-D_e$	-13.43	-14.99	-7.29
		Y=Cl	
<i>Al-P</i> Å	2.586	2.608	2.719
ΔE_{int}	-8.42	-10.22	-3.69
ΔE_{Pauli}	31.33	39.12	25.76
ΔE_{elstat}	-15.83(39.8%) ^a	-20.33(41.2%) ^a	-13.11(44.5%) ^a
ΔE_{orb}	-23.92(60.2%) ^a	-29.01(58.8%) ^a	-16.35(55.5%) ^a
ΔE_{σ}	-18.12 (75.7%) ^b	-23.57 (81.2%) ^b	-12.15 (74.3%) ^b
ΔE_{π}	-5.79(24.2%) ^b	-5.40(18.6%) ^b	-4.18(25.6%) ^b
ΔE_{A_2}	-0.01	-0.04	-0.02
ΔE_{prep}	1.49	4.58	1.30
$-D_e$	-6.93	-5.64	-2.39
		Y=Me	
<i>Al-P</i> Å	2.488	2.444	2.540
ΔE_{int}	-29.92	-42.56	-22.16
ΔE_{Pauli}	56.57	76.75	55.14
ΔE_{elstat}	-50.16 (58.0%) ^a	-69.34 (58.1%) ^a	-47.33 (61.2%) ^a
ΔE_{orb}	-36.32 (42.0%) ^a	-49.98 (41.9%) ^a	-29.97 (38.8%) ^a
ΔE_{σ}	-30.95 (85.2%) ^b	-42.99 (86.0%) ^b	-25.28 (84.3%) ^b
ΔE_{π}	-5.35 (14.7%) ^b	-6.85 (13.7%) ^b	-4.60 (15.4%) ^b
ΔE_{A_2}	-0.02	-0.15	-0.09
ΔE_{prep}	5.90	12.55	6.36
$-D_e$	-24.02	-30.01	-15.80

TAB. 5.4 – Résultats de l'analyse EDA au niveau BP86/TZ2P. Energies en kcal/mol. ^aPourcentage du total des interactions attractives $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$. ^b Pourcentage du total des interactions orbitales ΔE_{orb} .

		PH ₃	PCL ₃	PMe ₃
ligand libre	%s(P)lp	56.7	80.3	55.1
	%p(P)lp	43.2	19.7	44.9
	$q(P)$	-0.034	0.744	0.824
	<i>SPG</i>	C_{3v}	C_{3v}	C_{3v}
BH ₃	%s(P)lp	65.1%, 40.6	64.7%, 48.8	60.9%, 36.0
	%p(P)lp	59.4	51.1	63.9
	$q(P)$	0.478	1.082	1.379
	$q(PY_3)$	0.589	0.511	0.677
	$\Delta q(P)$	0.512	0.338	0.555
	$\Delta q(Y_3)$	0.077	0.173	0.122
	$B-N \text{ \AA}$	1.943	1.911	1.926
	<i>SPG</i>	C_{3v}	C_{3v}	C_{3v}
BCl ₃	%s(P)lp	63%, 35.5	69.5%, 43.4	57.7%, 30.6
	%p(P)lp	64.4	56.5	69.2
	$q(P)$	0.399	0.915	1.320
	$q(PY_3)$	0.607	0.405	0.730
	$\Delta q(P)$	0.433	0.171	0.496
	$\Delta q(Y_3)$	0.174	0.234	0.234
	$B-N \text{ \AA}$	2.047	2.208	1.996
	<i>SPG</i>	C_{3v}	C_{3v}	C_{3v}
BMe ₃	%s(P)lp	69.7%, 41.6	70.1%, 51.4	63.2%, 36.5
	%p(P)lp	58.4	48.6	63.4
	$q(P)$	0.416	1.061	1.364
	$q(PY_3)$	0.544	0.446	0.672
	$\Delta q(P)$	0.450	0.317	0.540
	$\Delta q(Y_3)$	0.094	0.129	0.132
	$B-N \text{ \AA}$	2.065	2.051	2.007
	<i>SPG</i>	C_{3v}	C_{3v}	C_{3v}

TAB. 5.5 – Résultats de l'analyse NBO au niveau BP86/II : hybridation de la paire-libre du phosphore dans le ligand seul PY₃ et dans les complexes X₃BPY₃, charge partielle q de l'atome de phosphore et du ligand PY₃. Des pourcentages sont donnés : d'une plus grande donation de charge de la part de PY₃ et il résulte que pour l'analyse NBO, les électrons de la paire-libre sont davantage partagés entre B et PY₃.

M		PH ₃	PCL ₃	PMe ₃
ligand libre	%s(P)lp	56.7	80.3	55.1
	%p(P)lp	43.2	19.7	44.9
	<i>q</i> (P)	-0.034	0.744	0.824
	<i>SPG</i>	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}
AlH ₃	%s(P)lp	86.6%, 40.5	89.0%, 50.1	82.9%, 32.7
	%p(P)lp	59.5	49.9	67.3
	<i>q</i> (P)	0.058	0.709	0.953
	<i>q</i> (PY ₃)	0.224	0.136	0.299
	Δq (P)	0.092	-0.035	0.129
	Δq (Y ₃)	0.132	0.171	0.170
	<i>Al-N</i> Å	2.551	2.566	2.483
	<i>SPG</i>	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}
AlCl ₃	%s(P)lp	85.4%, 36.9	88.4%, 46.2	81.8%, 29.4
	%p(P)lp	63.0	53.8	70.5
	<i>q</i> (P)	0.015	0.658	0.899
	<i>q</i> (PY ₃)	0.241	0.160	0.317
	Δq (P)	0.049	-0.086	0.075
	Δq (Y ₃)	0.192	0.246	0.242
	<i>Al-N</i> Å	2.514	2.589	2.437
	<i>SPG</i>	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}
AlMe ₃	%s(P)lp	89.8%, 42.9	91.5%, 54.0	86.2%, 33.8
	%p(P)lp	47.1	46.0	66.2
	<i>q</i> (P)	0.033	0.713	0.925
	<i>q</i> (PY ₃)	0.178	0.092	0.249
	Δq (P)	0.067	-0.031	0.101
	Δq (Y ₃)	0.111	0.123	0.148
	<i>Al-N</i> Å	2.640	2.648	2.538
	<i>SPG</i>	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}

TAB. 5.6 – Résultats de l'analyse NBO au niveau BP86/II : hybridation de la paire-libre du phosphore dans le ligand seul PY₃ et dans les complexes X₃AlPY₃, charge partielle *q* de l'atome de phosphore et du ligand PY₃. Des pourcentages sont donnés : d'une plus grande donation de charge de la part de PY₃ et il résulte que pour l'analyse NBO, les électrons de la paire-libre sont davantage partagés entre Al et PY₃.

5.5.2 Ligands amines

Liaisons avec les métaux de transition du groupe 6

M		NH ₃	NCl ₃	NMe ₃
ligand libre	%s(N)lp	27.3	73.9	16.5
	%p(N)lp	72.5	26.0	83.4
	$q(N)$	-1.117	-0.413	-0.479
	<i>SPG</i>	C_{3v}	C_{3v}	C_{3v}
Cr	%s(N)lp	21.7	75.2	12.9
	%p(N)lp	78.3	24.8	87.1
	$q(N)$	-1.009	-0.421	-0.428
	$q(NY_3)$	0.274	0.024	0.246
	$\Delta q(N)$	0.108	-0.009	0.051
	$\Delta q(Y_3)$	0.166	0.035	0.195
	$Cr-N$ Å	2.211	2.202	2.325
	<i>SPG</i>	C_s	C_1	C_1
Mo	%s(N)lp	19.9	75.6%, 47.6	18.4
	%p(N)lp	80.1	52.4	81.6
	$q(N)$	-1.048	-0.451	-0.464
	$q(NY_3)$	0.226	-0.011	0.209
	$\Delta q(N)$	0.069	-0.038	0.015
	$\Delta q(Y_3)$	0.157	0.027	0.194
	$Mo-N$ Å	2.365	2.369	2.450
	<i>SPG</i>	C_s	C_1	C_1
W	%s(N)lp	19.2	77.6%, 52.9	19.1
	%p(N)lp	80.8	47.1	80.9
	$q(N)$	-1.060	-0.468	-0.483
	$q(NY_3)$	0.226	-0.154	0.213
	$\Delta q(N)$	0.057	-0.055	-0.004
	$\Delta q(Y_3)$	0.169	-0.089	0.217
	$W-N$ Å	2.347	2.248	2.425
	<i>SPG</i>	C_1	C_1	C_1

TAB. 5.7 – Résultats de l'analyse NBO au niveau BP86/II : hybridation de la paire-libre de l'azote dans le ligand seul NY₃ et dans les complexes (CO)₅M-NY₃, charge partielle q de l'atome d'azote et du ligand NY₃. Des pourcentages sont donnés pour Mo et W liés à NCl₃ : d'une plus grande donation de charge de la part de NCl₃ que dans les autres cas et il résulte que pour l'analyse NBO, les électrons de la paire-libre sont davantage partagés entre M et NCl₃.

	Cr(CO) ₅ NY ₃	Mo(CO) ₅ NY ₃	W(CO) ₅ NY ₃
	Y=H		
<i>M-N</i> Å	2.225	2.368	2.355
ΔE_{int}	-27.65	-28.01	-32.04
ΔE_{Pauli}	47.36	46.07	55.60
ΔE_{elstat}	-50.01(66.7%) ^a	-50.58(68.3%) ^a	-60.27(68.8%) ^a
ΔE_{orb}	-25.00(33.3%) ^a	-23.49(31.7%) ^a	-27.36(31.2%) ^a
$\Delta E(A')$	-22.97	-21.26	-24.80
$\Delta E(A'')$	-2.03	-2.23	-2.56
ΔE_{σ}	-20.94(83.8%) ^b	-19.03(81.0%) ^b	-22.24(81.3%) ^b
ΔE_{π}	-4.06(16.2%) ^b	-4.46(19.0%) ^b	-5.12(18.7%) ^b
ΔE_{prep}	0.37	0.84	0.82
$-D_e$	-27.28	-27.19	-31.22
	Y=Cl		
<i>M-N</i> Å	2.299	2.428	2.356
ΔE_{int}	-8.99	-9.72	-13.32
ΔE_{Pauli}	35.41	35.34	50.01
ΔE_{elstat}	-24.35(54.8%) ^a	-24.72(54.9%) ^a	-34.06(53.8%) ^a
ΔE_{orb}	-20.05(45.2%) ^a	-20.33(45.1%) ^a	-29.26(46.2%) ^a
$\Delta E(A')$	-16.03	-16.28	-23.14
$\Delta E(A'')$	-4.01	-4.05	-6.12
ΔE_{σ}	-12.03(60.0%) ^b	-12.23(60.2%) ^b	-17.02(58.2%) ^b
ΔE_{π}	-8.02(40.0%) ^b	-8.10(39.8%) ^b	-12.24(41.8%) ^b
ΔE_{prep}	1.10	0.84	2.05
$-D_e$	-7.89	-8.88	-11.27
	Y=Me		
<i>M-N</i> Å	2.329	2.439	2.423
ΔE_{int}	-24.90	-26.10	-30.38
ΔE_{Pauli}	46.24	48.63	58.82
ΔE_{elstat}	-46.39(65.2%) ^a	-50.39(67.4%) ^a	-60.63(68.0%) ^a
ΔE_{orb}	-24.75(34.8%) ^a	-24.33(32.6%) ^a	-28.56(32.0%) ^a
$\Delta E(A')$	-21.39	-20.84	-24.56
$\Delta E(A'')$	-3.35	-3.49	-4.00
ΔE_{σ}	-18.05(72.9%) ^b	-17.35(71.3%) ^b	-20.56(72.0%) ^b
ΔE_{π}	-6.70(27.1%) ^b	-6.98(28.7%) ^b	-8.00(28.0%) ^b
ΔE_{prep}	2.39	2.36	2.87
$-D_e$	-22.51	-23.79	-27.51

TAB. 5.8 – Résultats de l'analyse EDA au niveau BP86/TZ2P. Energies en kcal/mol. ^aPourcentage du total des interactions attractives $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$. ^b Pourcentage du total des interactions orbitales ΔE_{orb} .

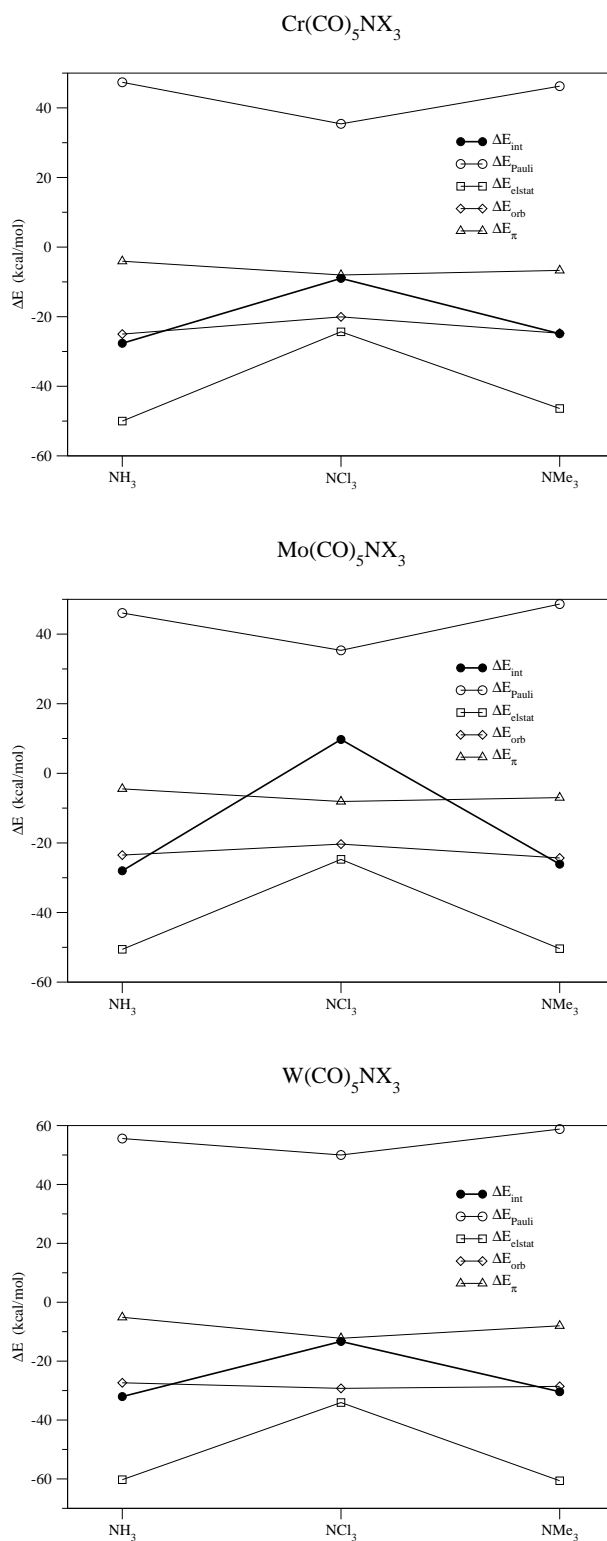


FIG. 5.4 – Termes énergétiques de l'analyse EDA ainsi que ΔE_{int} . Energies en kcal/mol.

Liaisons avec les éléments du groupe principal

	BH ₃ NY ₃	BCl ₃ NY ₃	BMe ₃ NY ₃
		Y=H	
<i>B-N</i> Å	1.657	1.633	1.697
ΔE_{int}	-44.55	-41.34	-27.71
ΔE_{Pauli}	108.82	192.76	128.48
ΔE_{elstat}	-77.33(50.4%) ^a	-120.46(51.5%) ^a	-83.81(53.7%) ^a
ΔE_{orb}	-76.04(49.6%) ^a	-113.64(48.5%) ^a	-72.37(46.3%) ^a
ΔE_{σ}	-68.36 (89.9%) ^b	-102.17 (89.9%) ^b	-65.10 (89.9%) ^b
ΔE_{π}	-7.68 (10.1%) ^b	-11.29 (9.9%) ^b	-7.08 (9.8%) ^b
ΔE_{A_2}	0.00	-0.17	-0.19
ΔE_{prep}	12.72	21.50	15.05
$-D_e$	-31.83	-19.84	-12.66
		Y=Cl	
<i>B-N</i> Å	1.624	1.624*	1.624*
ΔE_{int}	-23.14	-9.43	-10.30
ΔE_{Pauli}	108.01	186.43	142.70
ΔE_{elstat}	-53.92(41.1%) ^a	-90.96(46.4%) ^a	-69.22(45.2%) ^a
ΔE_{orb}	-77.23(58.9%) ^a	-104.90(53.6%) ^a	-83.77(54.8%) ^a
ΔE_{σ}	-60.34 (78.1%) ^b	-84.10 (80.2%) ^b	-62.16 (74.2%) ^b
ΔE_{π}	-16.86(21.8%) ^b	-20.39(19.4%) ^b	-21.31(25.4%) ^b
ΔE_{A_2}	-0.03	-0.41	-0.30
ΔE_{prep}	9.16	20.99	17.11
$-D_e$	-13.98	11.56	6.81
		Y=Me	
<i>B-N</i> Å	1.651	1.677	1.777
ΔE_{int}	-51.42	-52.19	-31.28
ΔE_{Pauli}	119.79	187.42	115.14
ΔE_{elstat}	-89.42(52.2%) ^a	-123.74(51.6%) ^a	-79.78(54.5%) ^a
ΔE_{orb}	-81.79(47.8%) ^a	-115.86(48.4%) ^a	-66.64(45.5%) ^a
ΔE_{σ}	-71.06 (86.9%) ^b	-99.26 (85.7%) ^b	-57.56 (86.4%) ^b
ΔE_{π}	-10.68(13.1%) ^b	-15.82(13.7%) ^b	-8.46(12.7%) ^b
ΔE_{A_2}	-0.04	-0.79	-0.62
ΔE_{prep}	15.21	31.24	21.81
$-D_e$	-36.21	-20.95	-9.47

TAB. 5.9 – Résultats de l'analyse EDA au niveau BP86/TZ2P. Energies en kcal/mol. ^aPourcentage du total des interactions attractives $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$. ^b Pourcentage du total des interactions orbitales ΔE_{orb} . *Calculé à une longueur de liaison B-N fixée.

	AlH ₃ NY ₃	AlCl ₃ NY ₃	AlMe ₃ NY ₃
		Y=H	
<i>Al-N</i> Å	2.093	2.023	2.115
ΔE_{int}	-29.68	-39.46	-24.19
ΔE_{Pauli}	55.65	76.77	57.49
ΔE_{elstat}	-56.69(66.4%) ^a	-75.92(65.3%) ^a	-55.46(67.9%) ^a
ΔE_{orb}	-28.65(33.6%) ^a	-40.31(34.7%) ^a	-26.22(32.1%) ^a
ΔE_{σ}	-24.43 (85.3%) ^b	-33.47 (83.0%) ^b	-22.26 (84.9%) ^b
ΔE_{π}	-4.21 (14.7%) ^b	-6.77 (16.8%) ^b	-3.88 (14.8%) ^b
ΔE_{A_2}	0.00	-0.07	-0.09
ΔE_{prep}	3.43	6.26	4.08
$-D_e$	-26.25	-33.20	-20.11
		Y=Cl	
<i>Al-N</i> Å	2.228	2.208	2.336
ΔE_{int}	-9.10	-12.24	-5.21
ΔE_{Pauli}	33.42	46.08	30.03
ΔE_{elstat}	-22.17(52.1%) ^a	-29.85(51.2%) ^a	-19.59(55.6%) ^a
ΔE_{orb}	-20.35(47.9%) ^a	-28.46(48.8%) ^a	-15.65(44.4%) ^a
ΔE_{σ}	-15.43 (75.8%) ^b	-21.43 (75.3%) ^b	-11.92 (76.2%) ^b
ΔE_{π}	-4.87 (24.0%) ^b	-6.88 (24.2%) ^b	-3.65 (23.4%) ^b
ΔE_{A_2}	-0.04	-0.15	-0.07
ΔE_{prep}	1.33	4.18	1.82
$-D_e$	-7.77	-8.06	-3.39
		Y=Me	
<i>Al-N</i> Å	2.087	2.038	2.136
ΔE_{int}	-33.64	-46.14	-26.81
ΔE_{Pauli}	65.06	87.06	65.22
ΔE_{elstat}	-65.30(66.2%) ^a	-84.81(63.7%) ^a	-61.81(67.2%) ^a
ΔE_{orb}	-33.39(33.8%) ^a	-48.40(36.3%) ^a	-30.22(32.8%) ^a
ΔE_{σ}	-26.15 (78.3%) ^b	-36.47 (75.3%) ^b	-23.65 (78.3%) ^b
ΔE_{π}	-7.11 (21.3%) ^b	-11.43 (23.6%) ^b	-6.23 (20.6%) ^b
ΔE_{A_2}	-0.12	-0.50	-0.34
ΔE_{prep}	5.21	11.32	7.17
$-D_e$	-28.43	-34.82	-19.64

TAB. 5.10 – Résultats de l'analyse EDA au niveau BP86/TZ2P. Energies en kcal/mol. ^aPourcentage du total des interactions attractives $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$. ^b Pourcentage du total des interactions orbitales ΔE_{orb} .

		NH ₃	NCl ₃	NMe ₃
ligand libre	%s(N)lp	27.3	73.9	16.5
	%p(N)lp	72.5	26.0	83.4
	<i>q</i> (N)	-1.117	-0.413	-0.479
	<i>SPG</i>	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}
BH ₃	%s(N)lp	81.3%, 35.9	83.8%, 57.7	82.3%, 29.4
	%p(N)lp	64.1	42.3	70.6
	<i>q</i> (N)	-0.951	-0.445	-0.430
	<i>q</i> (NY ₃)	0.354	0.129	0.331
	Δq (N)	0.166	-0.032	0.049
	Δq (Y ₃)	0.188	0.161	0.282
	<i>B-N</i> Å	1.666	1.623	1.658
	<i>SPG</i>	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}
BCl ₃	%s(N)lp	79.9%, 35.5	72.7	80.8%, 29.1
	%p(N)lp	64.5	27.2	70.9
	<i>q</i> (N)	-1.021	-0.435	-0.502
	<i>q</i> (NY ₃)	0.361	0.008	0.319
	Δq (N)	0.096	-0.022	-0.023
	Δq (Y ₃)	0.265	0.030	0.342
	<i>B-N</i> Å	1.647	3.160	1.690
	<i>SPG</i>	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}
BMe ₃	%s(N)lp	82.4%, 38.5	73.6	83.9%, 29.8
	%p(N)lp	61.5	26.4	70.2
	<i>q</i> (N)	-0.963	-0.411	-0.433
	<i>q</i> (NY ₃)	-1.900	0.037	-0.306
	Δq (N)	0.154	0.002	0.046
	Δq (Y ₃)	-2.054	0.035	-0.352
	<i>B-N</i> Å	1.702	2.731	1.775
	<i>SPG</i>	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}	<i>C</i> _{3v}

TAB. 5.11 – Résultats de l'analyse NBO au niveau BP86/II : hybridation de la paire-libre de l'azote dans le ligand seul NY₃ et dans les complexes X₃BNY₃, charge partielle *q* de l'atome d'azote et du ligand NY₃. Des pourcentages sont donnés pour B liés à NH₃ et NMe₃ : d'une plus grande donation de charge de la part de NY₃ que dans les autres cas et il résulte que pour l'analyse NBO, les électrons de la paire-libre sont davantage partagés entre B et NY₃.

M		NH ₃	NCl ₃	NMe ₃
ligand libre	%s(N)lp	27.3	73.9	16.5
	%p(N)lp	72.5	26.0	83.4
	$q(N)$	-1.117	-0.413	-0.479
	<i>SPG</i>	C_{3v}	C_{3v}	C_{3v}
AlH ₃	%s(N)lp	91.8%, 32.8	63.9	92.6%, 20.9
	%p(N)lp	67.2	36.1	79.1
	$q(N)$	-1.143	-0.567	-0.566
	$q(NY_3)$	0.163	0.069	0.152
	$\Delta q(N)$	-0.026	-0.154	-0.087
	$\Delta q(Y_3)$	0.188	0.223	0.239
	<i>Al-N</i> Å	2.096	2.229	2.094
	<i>SPG</i>	C_{3v}	C_{3v}	C_{3v}
AlCl ₃	%s(N)lp	91.7%, 30.5	61.3	92.5%, 20.1
	%p(N)lp	69.5	38.7	79.9
	$q(N)$	-1.191	-0.623	-0.622
	$q(NY_3)$	0.161	0.076	0.145
	$\Delta q(N)$	-0.074	-0.210	-0.143
	$\Delta q(Y_3)$	0.235	0.286	0.288
	<i>Al-N</i> Å	2.038	2.212	2.051
	<i>SPG</i>	C_{3v}	C_{3v}	C_{3v}
AlMe ₃	%s(N)lp	93.2%, 34.0	68.0	94.3%, 20.4
	%p(N)lp	66.0	32.0	79.6
	$q(N)$	-1.147	-0.537	-0.569
	$q(NY_3)$	0.138	0.029	0.128
	$\Delta q(N)$	-0.030	-0.124	-0.090
	$\Delta q(Y_3)$	0.168	0.153	0.218
	<i>Al-N</i> Å	2.121	2.293	2.153
	<i>SPG</i>	C_s	C_{3v}	C_{3v}

TAB. 5.12 – Résultats de l'analyse NBO au niveau BP86/II : hybridation de la paire-libre de l'azote dans le ligand seul NY₃ et dans les complexes X₃AlNY₃, charge partielle q de l'atome d'azote et du ligand NY₃. Des pourcentages sont donnés pour Al liés à NH₃ et NMe₃ : d'une plus grande donation de charge de la part de NY₃ que dans les autres cas et il résulte que pour l'analyse NBO, les électrons de la paire-libre sont davantage partagés entre Al et NY₃.

5.5.3 Discussion et conclusion

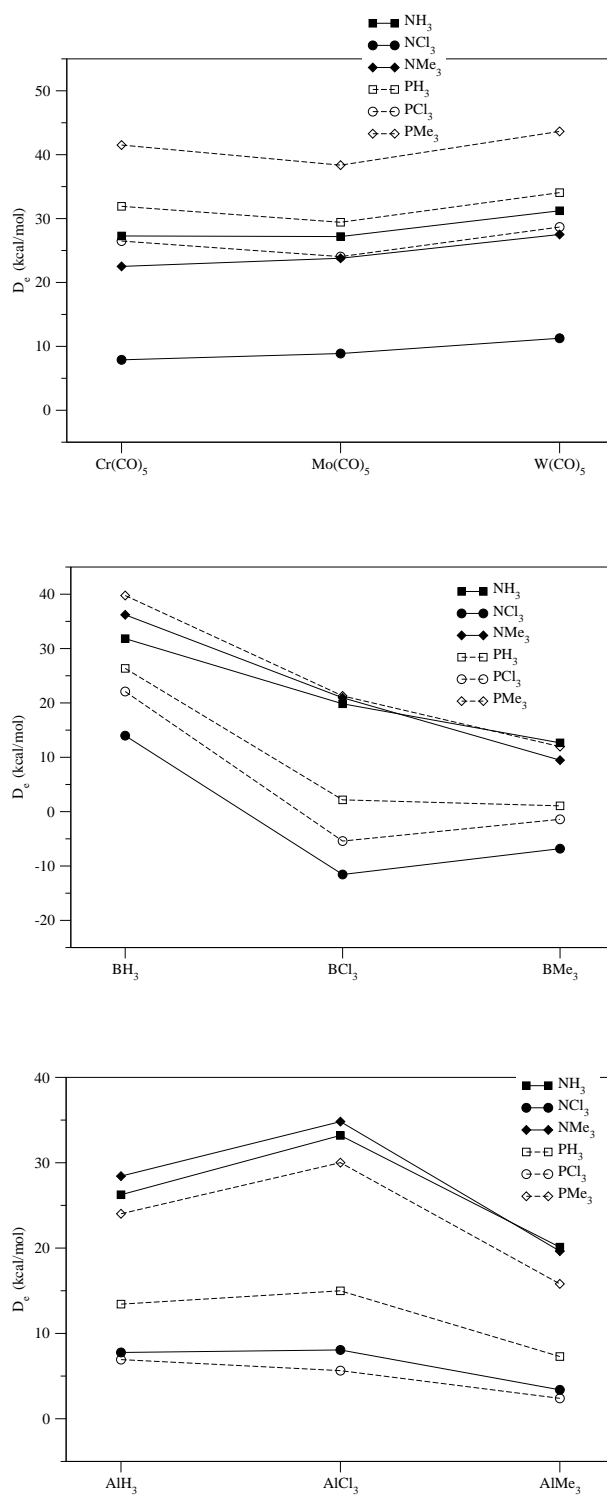


FIG. 5.5 – Les termes énergétiques de l'analyse EDA ainsi que ΔE_{int} . Energies en kcal/mol.

Chapitre 6

Modes de liaison particuliers des atomes du groupe 15

6.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier des complexes contenant un élément, E, du groupe principal (E= P, As, Sb et Bi) et des métaux de transition. Les complexes carbonylés de chrome répertoriés dans le tableau 6.1 ont été étudiés. Les effets de la coordination de l'atome E sur son état électronique est en question ainsi que la nature et la force des liaisons Cr-E. Le tableau 6.1 recense les molécules déjà synthétisées et donnent leurs codes de référence dans la banque de données structurales de Cambridge (CSD).

Les optimisations de géométrie et les calculs de fréquence pour la recherche des minima ont été faites en DFT avec GAUSSIAN98 en utilisant la fonctionnelle B3LYP. Les pseudopotentiels atomiques et les bases de qualité double- ζ utilisées sont donnés ci-après :

- C, O : 6-31G*
- P, H, Cl : 6-31+G*
- Cr : LANL2DZ ECP
- As, Sb, Bi : LANL2DZdp ECP

Les décompositions d'énergie ont été faites avec ADF2.3 en utilisant la fonctionnelle BP86 associée à des bases de qualité double- ζ plus polarisation et fonctions diffuses (TZ2P+), l'approximation à cœur gelé et un traitement des effets relativistes moyens par la méthode ZORA. La recherche des minima a été faite sans symétrie et les structures

- C_{2v} pour $[XE\{Cr(CO)_5\}_2]$ (X= H série 1, X= Cl série 3) et $[X_2E\{Cr(CO)_5\}_2]^-$ (X= H série 2, X= Cl série 4) ;
- C_{3v} pour $[E\{Cr(CO)_5\}_3]^-$ (série 5) ;
- D_{2d} pour $[E\{Cr(CO)_5\}_4]^{3-}$ (série 6) ;

ont été optimisées afin de décomposer les énergies d'interaction tout en réduisant les temps de calculs pour les plus grosses molécules. J'ai vérifié au préalable que les minima en C_1 et les structures (qui ne sont pas des minima sur les surfaces d'énergie potentielle) SPG ¹ = C_{2v} , C_{3v} ou D_{2d} étaient proches énergétiquement. Le tableau 6.2 donne les différences d'énergies totales en kcal/mol entre le minimum en C_1 et la structure en SPG correspondante pour les complexes avec le phosphore qui sont ceux dont les différences sont les plus grandes. Rapportées aux nombres de groupes $Cr(CO)_5$, les différences n'excèdent pas 7 kcal/mol. Nous avons considéré qu'envisager l'analyse de la décomposition de l'énergie d'interaction en symétrie était plausible. Cependant, pour être sûrs de ne pas faire d'er-

¹Symmetry Point Group (SPG)

	P	As	Sb	Bi
$[HE\{Cr(CO)_5\}_2]$	-	-	-	-
$[H_2E\{Cr(CO)_5\}_2]^-$	-	QIHLAU [169]	-	-
$[ClE\{Cr(CO)_5\}_2]$	-	FOJYUY [161]	-	-
$[Cl_2E\{Cr(CO)_5\}_2]^-$	-	PYASCR [160], KIDVOI [167]	QIHLUO [169]	-
$[E\{Cr(CO)_5\}_3]^-$	-	-	DACKEX [165]	-
$[E\{Cr(CO)_5\}_4]^{3-}$	-	-	-	XUKJES [170]

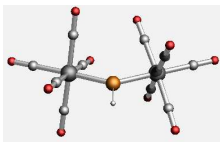
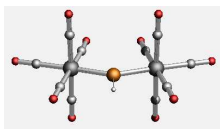
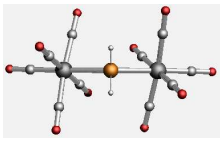
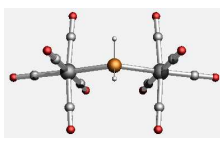
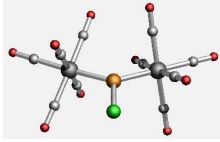
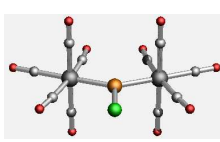
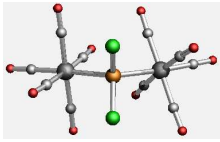
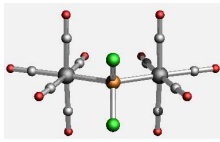
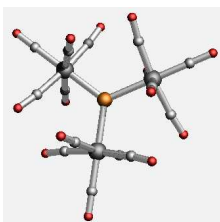
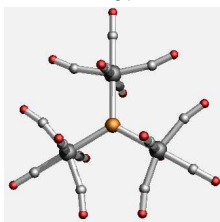

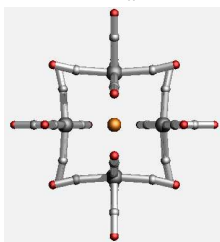
TAB. 6.1 – Références des structures expérimentales et code de référence de la CSD.

reur majeure, le calcul des énergies de dissociation des liaisons a également été mené sans contrainte de symétrie C_1 . Une comparaison sur certains composés est proposée dans le tableau 6.3. On remarque dans ce tableau que les énergies d'interaction et de liaison sont différentes mais ces différences sont en grande partie dues aux énergies de préparation. Si on analyse les tendances pour les énergies d'interaction et de liaison pour chaque série de composés, on observe qu'elles sont les mêmes : $\text{Bi} < \text{Sb} < \text{As} < \text{P}$. Seule une inversion apparaît pour la série 3 $[\text{Cl}_2\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$:

- en C_1 , $\text{Bi} < \text{Sb} < \text{As} < \text{P}$,
- en C_{2v} , $\text{Bi} < \text{As} < \text{Sb} < \text{P}$, mais les énergies à la fois d'interaction et de liaison pour $\text{E} = \text{As}$ et $\text{E} = \text{Sb}$ sont très proches (différence < 3 kcal/mol).

Pour la force relative des liaisons d'une série à une autre, les tendances sont également respectées : série 1 $<$ série 3 $<$ série 4 $<$ série 5 $<$ série 2 $<$ série 6.

Les géométries calculées en C_1 s'avèrent proches des structures expérimentales quand ces dernières existent. Les distances expérimentales sont toujours un peu plus courtes (< 0.09 Å). Ces différences sont en partie due aux effets de contraction au sein du cristal. Sur les angles Cr-E-Cr, l'écart maximal observé est d'environ 3° dans le complexe $[\text{H}_2\text{As}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$. La figure 6.1 rassemble les principales distances et les principaux angles pour deux complexes : $[\text{Cl}_2\text{As}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$ et $[\text{Bi}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]^{3-}$. Dans chaque série de composés, les distances E-Cr augmentent avec le numéro atomique de l'atome E. Par exemple, pour la série $[\text{HE}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$, la distance Cr-E augmente de 0.35 Å entre $\text{E} = \text{P}$ et $\text{E} = \text{Bi}$. C'est la plus forte élongation au sein du groupe 15 par comparaison avec les autres séries. Nous allons discuter la géométrie des groupements $\text{Cr}(\text{CO})_5$ au sein des complexes en analysant les énergies de préparation $\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cr}(\text{CO})_5]_n)$ avec n le nombre de groupes $\text{Cr}(\text{CO})_5$ au sein des complexes en C_1 . Dans une série, cette énergie augmente à l'inverse du numéro atomique, ainsi la tendance est $\text{Bi} < \text{Sb} < \text{As} < \text{P}$. Aucun complexe de phosphore étudié ici n'a été isolé jusqu'à présent (cf. Tab. 6.1). Par ailleurs, les distances Cr-E augmentent dans une série selon $\text{P} < \text{As} < \text{Sb} < \text{Bi}$. On peut penser que,

	C_1	SPG	SPG- C_1 (kcal/mol)	(SPG- C_1)/ n
		C_{2v}		
[HP{Cr(CO) ₅ } ₂]			2.09	1.04
[H ₂ P{Cr(CO) ₅ } ₂] ⁻			1.15	0.57
[ClP{Cr(CO) ₅ } ₂]			4.40	2.20
[Cl ₂ P{Cr(CO) ₅ } ₂] ⁻			1.41	0.70
		C_{3v}		
[P{Cr(CO) ₅ } ₃] ⁻			21.10	7.03
		D_{2d}		
[P{Cr(CO) ₅ } ₄] ³⁻			14.37	3.59

TAB. 6.2 – Différences d'énergie entre les structures calculées sans contraintes de symétrie et calculées en SPG. n est égal au nombre de groupes Cr(CO)₅ dans la molécule.

	$[\text{Cl}_2\text{As}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$		$[\text{P}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]^-$		$[\text{Bi}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]^{3-}$	
	C_{2v}	C_1	C_{3v}	C_1	D_{2d}	C_1
ΔE_{int}	-112.18	-100.46	-223.24	-193.58	-429.45	-351.75
ΔE_{prep}	6.69	4.57	59.01	35.94	30.14	19.34
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{fragE})$	2.80	3.14	29.52	27.23	0.00	0.00
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cr}(\text{CO})_5]_n)$	3.89	1.43	29.49	8.71	30.14	19.34
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{Cr}(\text{CO})_5)$	1.94	0.71	9.83	2.90	7.53	4.83
$-D_e$ (n liaisons)	-105.49	-95.89	-164.23	-157.64	-399.31	-332.41
$-D_e$	-52.75	-47.94	-54.74	-52.55	-99.83	-83.10
$-D_0$ (n liaisons)	-	-93.08	-	-154.29	-	-330.00
$-D_0$	-	-46.54	-	-51.43	-	-82.50

TAB. 6.3 – En kcal/mol : énergies d'interaction ΔE_{int} , énergies de préparation des fragments ΔE_{prep} , énergies de dissociation D_e et énergies de dissociation corrigées de ZPE D_0 . n est égal au nombre de groupes $\text{Cr}(\text{CO})_5$ dans la molécule.

comme le rayon atomique de E diminue, les distances Cr-E croissent pour éviter au maximum l'encombrement entre les groupes $\text{Cr}(\text{CO})_5$. En outre, les énergies de préparation diminuent selon série 6 > série 5 > série 2 \approx série 3 > série 1 > série 4. C'est pour la série 6, $[\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]^{3-}$, que ces énergies de préparation sont les plus importantes (5.91 kcal/mol si E= P) et donc que les groupes $\text{Cr}(\text{CO})_5$ sont les plus déformés par rapport à $\text{Cr}(\text{CO})_5$, pyramide à base carrée (C_{4v}) (cf. Fig. 6.2).

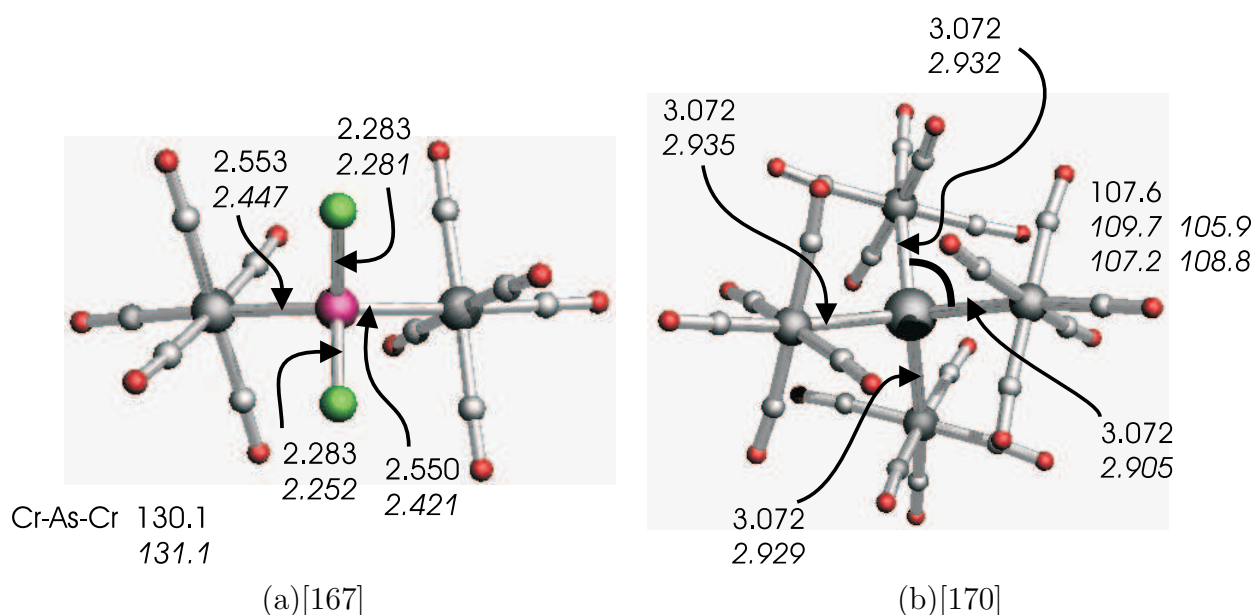


FIG. 6.1 – Géométries (C_1) des complexes (a) $[\text{Cl}_2\text{As}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$, (b) $[\text{Bi}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]^{3-}$. Les valeurs calculées (C_1) sont données au-dessus des valeurs expérimentales (en italiques). Les distances sont en Å, les angles en degrés.

6.2 Choix des fragments pour la décomposition

Les molécules ont été envisagées comme des complexes donneur-accepteur. Les accepteurs sont les groupes $\text{Cr}(\text{CO})_5$ avec une orbitale vide sur le chrome. Le groupe donneur contient l'atome E (cf. Tab. 6.4). Dans les cas des molécules $[\text{XE}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ et $[\text{X}_2\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$ (X= H, Cl), les fragments XE et X_2E^- possèdent plusieurs atomes. Dans les cas de $[\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]^-$ et $[\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]^{3-}$, les fragments E^- et E^{3-} sont des

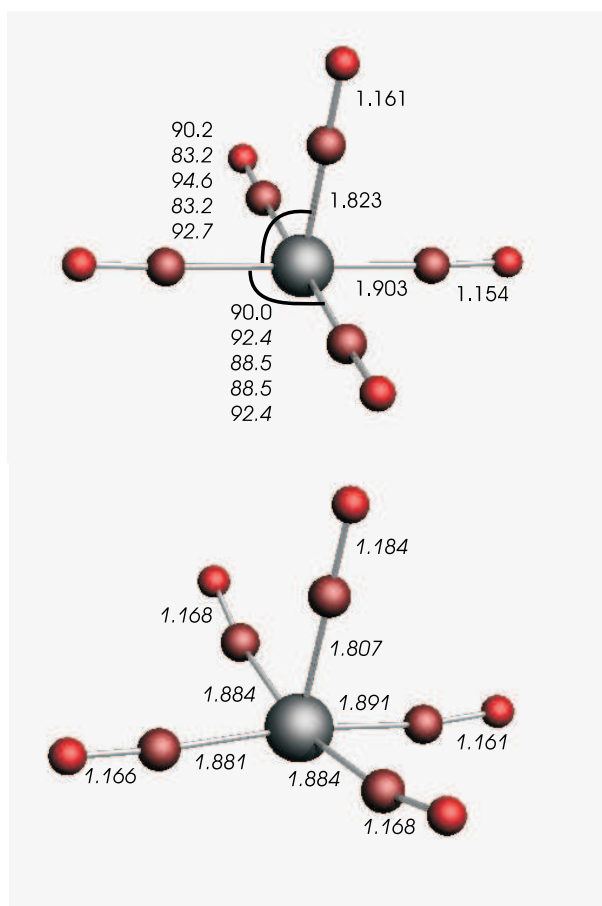
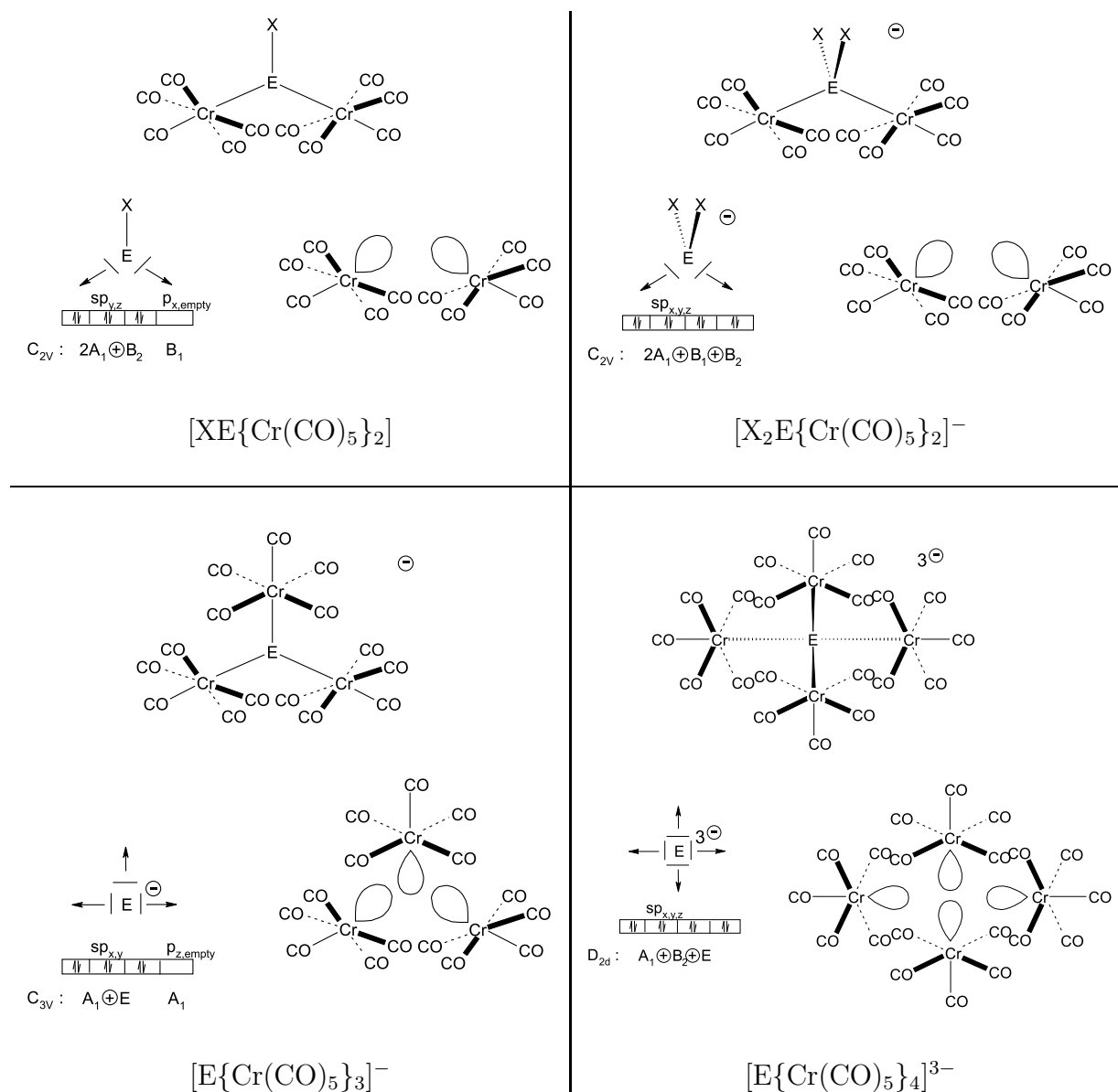


FIG. 6.2 – En haut, géométrie calculée du minimum de $\text{Cr}(\text{CO})_5$ en C_{4v} ; en bas, un des fragments $\text{Cr}(\text{CO})_5$ dans sa géométrie au sein du complexe $[\text{P}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]^{3-}$. Les valeurs calculées en C_{4v} sont données au-dessus des valeurs du fragment au sein du complexe (en italiques). Les distances sont en Å, les angles en degrés.

fragments monoatomiques. Les énergies de liaison sont rapportées à une seule liaison E-Cr(CO)₅ en divisant les énergies obtenues par le nombre de groupes Cr(CO)₅ présents dans la molécule. Cependant, il existe un inconvénient à cette technique car nous perdons la possibilité de subdiviser le terme covalent en contributions de types σ et π .



TAB. 6.4 – Illustration schématisée du choix des fragments pour chaque type de molécule à l'étude.

Plusieurs problèmes surviennent :

1. Pour le calcul des fragments relaxés XE et X_2E^- , on réalise des optimisations de géométrie des fragments. Cependant, il faut vérifier la nature singulet ou triplet de l'état fondamental du fragment. Pour les fragments gelés, on doit procéder au décompte des électrons par symétrie pour avoir la bonne configuration électronique.
2. Le calcul des fragments gelés et des énergies de préparation pour les fragments monoatomiques, i.e., pour $[\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]^-$ et $[\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]^{3-}$, est plus complexe. Pour les fragments monoatomiques, E^- et E^{3-} , on doit trouver la configuration de l'état fondamental avant de procéder au calcul. L'état fondamental de E^{3-} , le singulet ^1S correspond à son état électronique dans la molécule, ainsi l'énergie de préparation du fragment E^{3-} dans $[\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]^{3-}$ est toujours nulle. A contrario, dans $[\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]^-$, la configuration électronique de E^- , ^1S , est différente que celle de son état fondamental qui est un triplet ^3P . En effet, après dissociation du complexe donneur-accepteur, le donneur E^- a trois paires-libres telles que sa couche de valence soit $ns^2(n-1)\{p_x^2 p_y^2 p_z^0\}$, alors qu'à l'état fondamental un déterminant de Slater possible pour décrire le triplet ^3P de E^- est $ns^2(n-1)\{(p_x\alpha)^1(p_y\alpha)^1 p_z^2\}$. Notons ici que six déterminants sont possibles pour décrire le triplet ^3P de E^- . Prenons l'exemple du phosphore et notons les énergies de ces

$$\begin{array}{l}
 3s^2 2\{(p_x\alpha)^1(p_y\alpha)^1 p_z^2\} \quad 63.39 \text{ kcal/mol} \\
 3s^2 2\{(p_x\beta)^1(p_y\beta)^1 p_z^2\} \quad 63.39 \\
 \text{déterminants : } 3s^2 2\{p_x^2(p_y\alpha)^1(p_z\alpha)^1\} \quad 63.41 \\
 3s^2 2\{p_x^2(p_y\beta)^1(p_z\beta)^1\} \quad 63.41 \\
 3s^2 2\{(p_x\alpha)^1 p_y^2(p_z\alpha)^1\} \quad 63.41 \\
 3s^2 2\{(p_x\beta)^1 p_y^2(p_z\beta)^1\} \quad 63.41
 \end{array}$$

Les énergies correspondant aux différents déterminants possibles pour décrire le triplet devraient être égales. Nous le vérifions : les différences sont très faibles et négligeables. Dans cette étude, nous avons systématiquement calculé les énergies

associées aux déterminants possibles pour décrire le triplet 3P de E^- ($E = P, As, Sb, Bi$) et nous avons vérifié que l'énergie correspondant aux déterminants décrivant un même état triplet était la même.

6.3 Décomposition de l'énergie d'interaction

Les éléments E du groupe principal au sein de complexes métalliques $E-M-CO$ ont une influence sur la réactivité des systèmes. Par exemple, alors que la réaction du complexe $[HAs\{Cr(CO)_5\}_3]^{2-}$ avec RX ($R =$ dérivé organique, $X =$ halogène) mène au produit $[(R)(X)As\{Cr(CO)_5\}_2]^-$, le traitement de $[HSb\{Cr(CO)_5\}_3]^{2-}$ avec RX forme le complexe $[XSb\{Cr(CO)_5\}_3]^{2-}$. La raison de cette différence de comportement pourrait être la plus grande capacité de l'atome de Sb à accepter une charge négative plus importante du fait de sa plus grande taille. D'une part, les décompositions de l'énergie d'interaction peuvent nous permettre de mieux comprendre les différences dues à la nature de l'élément E pour les séries de complexes étudiées. D'autre part, les analyses EDA apportent des informations quant aux différences entre les liaisons des complexes en fonction du nombre de leur substituant $Cr(CO)_5$.

6.3.1 Séries 1 et 3

Pour les composés de ces deux séries, $[HE\{Cr(CO)_5\}_2]$ et $[ClE\{Cr(CO)_5\}_2]$, $E = P, As, Sb, Bi$, lorsque le numéro atomique croît, les différents termes de la décomposition de l'énergie décroissent. Cependant, la part du terme électrostatique dans le total des interactions attractives croît au détriment du terme covalent. Ainsi les liaisons dominées par le caractère électrostatique (55% à 60%) voient ce caractère se renforcer lorsqu'on va du phosphore au bismuth. Dans la suite, les résultats chiffrés sont ceux pour $X = H$ et $E = P$. En C_{2v} , l'orbitale p_x vide sur XE appartient à la représentation irréductible B_1 . Elle participe au terme covalent en interagissant avec une orbitale sur le fragment $[Cr(CO)_5]_2$

formée par des orbitales d_{xy} sur les chromes. L'orbitale résultante est à 32% formée par la p_x vide sur XE et à 62% par l'orbitale du fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (cf. Fig. 6.3). Son énergie est -7.404 eV alors que la HOMO (B_2) a une énergie de -6.250 eV. L'orbitale p_y occupée sur XE appartient à la représentation irréductible B_2 . Elle participe au terme covalent en interagissant avec une orbitale sur le fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ formée par des orbitales d_{z^2} sur les chromes. L'orbitale résultante est à 39% formée par la p_y sur XE et à 36% par l'orbitale du fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (cf. Fig. 6.3). Son énergie est -7.841 eV. La troisième orbitale de liaison la plus importante est de symétrie A_1 et son énergie est -9.198 eV. Elle résulte à 61% d'une orbitale hybride sp_z sur XE et à 14% d'une orbitale du fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (cf. Fig. 6.3).

Les énergies de dissociation des complexes de ces deux séries sont les plus faibles. Pour $X = \text{H}$ ou $X = \text{Cl}$, la tendance au sein des séries est la même et les énergies sont comparables : $D_e([\text{HSb}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]) = -36.42$ kcal/mol et $D_e([\text{ClSb}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]) = -36.37$ kcal/mol.

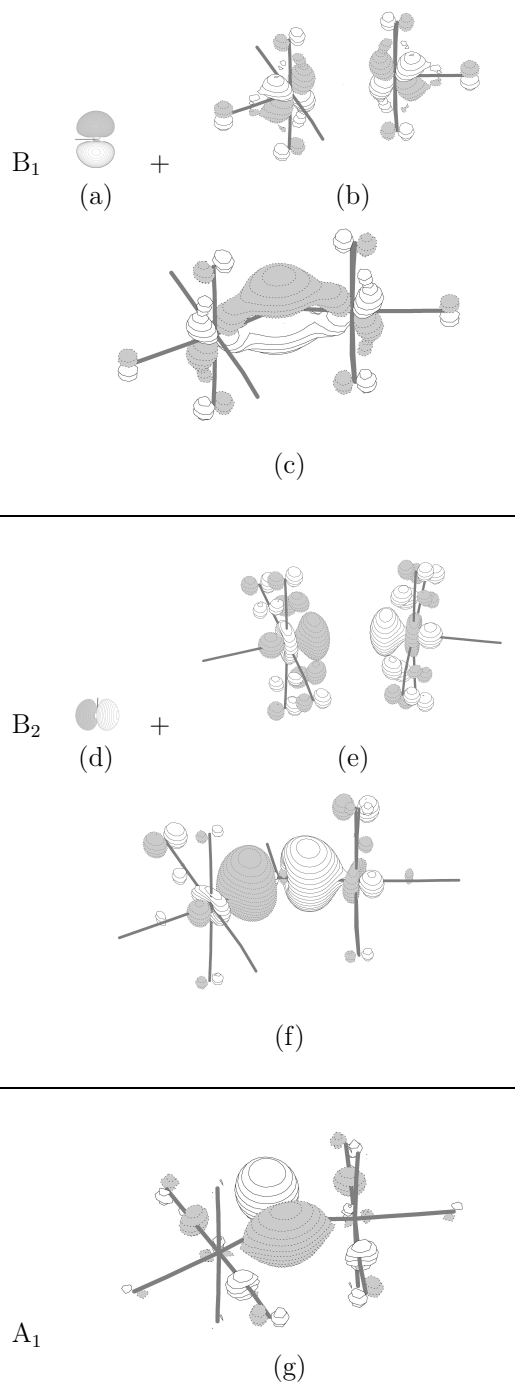


FIG. 6.3 – Dans le groupe de symétrie C_{2v} , pour la représentation irréductible B_1 : (a) orbitale p_x vide sur le fragment HP, (b) orbitale occupée en interaction sur le fragment $[Cr(CO)_5]_2$ et orbitale résultante (c). Pour la représentation irréductible B_2 : (d) orbitale p_y occupée sur le fragment HP, (e) orbitale vide en interaction sur le fragment $[Cr(CO)_5]_2$ et orbitale résultante (f). Pour la (g) Orbitale de liaison appartenant à la représentation irréductible A_1 .

6.3.2 Séries 2 et 4

Pour les composés de ces deux séries, les énergies d'interaction et de dissociation sont plus élevées que pour les composés des séries précédentes. En comparant les résultats pour les séries 1 et 2 ($X = H$) puis 3 et 4 ($X = Cl$), on observe que les contributions sont toutes plus élevées. Cependant, dans les cas où les complexes possèdent deux substituants X , les termes ΔE_{Pauli} et ΔE_{elstat} se compensent et $\Delta E_{\text{orb}} \approx \Delta E_{\text{int}}$ alors que pour les complexes possédant un seul substituant X , la somme $\Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}}$ est toujours supérieure à 25 kcal/mol. De plus, le deuxième facteur qui implique que les complexes des séries 2 et 4 aient des énergies de dissociation de liaison plus fortes que leurs analogues des séries 1 et 3, est ΔE_{prep} . Le terme de préparation est toujours plus grand pour $[XE\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ que pour $[X_2E\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$ (différence ≈ 25 kcal/mol) et cette différence est due à la préparation du fragment contenant l'élément E . Les orbitales de liaison sont représentées à la figure 6.4. Elles sont essentiellement de la même nature que les orbitales de liaison pour les séries 1 et 3 exceptées l'orbitales de liaison de la représentation irréductible B_1 . L'orbitale p_x vide sur XE est occupée au sein du fragment $[X_2E]^-$, elle appartient à la représentation irréductible B_1 . Elle participe au terme covalent en interagissant avec une orbitale sur le fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ développée sur les CO. Les recouvrements en jeu dans cette orbitale sont moins efficaces que ceux de l'orbitale de liaison B_1 des séries 1 et 3. Ainsi on peut expliquer pourquoi le terme ΔE_{orb} diminue entre $[XE\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ et $[X_2E\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$. De même, la part de ΔE_{orb} au total des interactions attractives est plus faible dans $[X_2E\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$ ($< 34\%$) que dans $[XE\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (comprise entre 40% et 44%).

Malgré les termes ΔE_{orb} plus faibles pour les complexes $[X_2E\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$, la compensation de ΔE_{Pauli} par ΔE_{elstat} et les énergies de préparation plus élevées pour les complexes $[XE\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ expliquent les liaisons plus fortes pour les composés des séries 2 et 4.

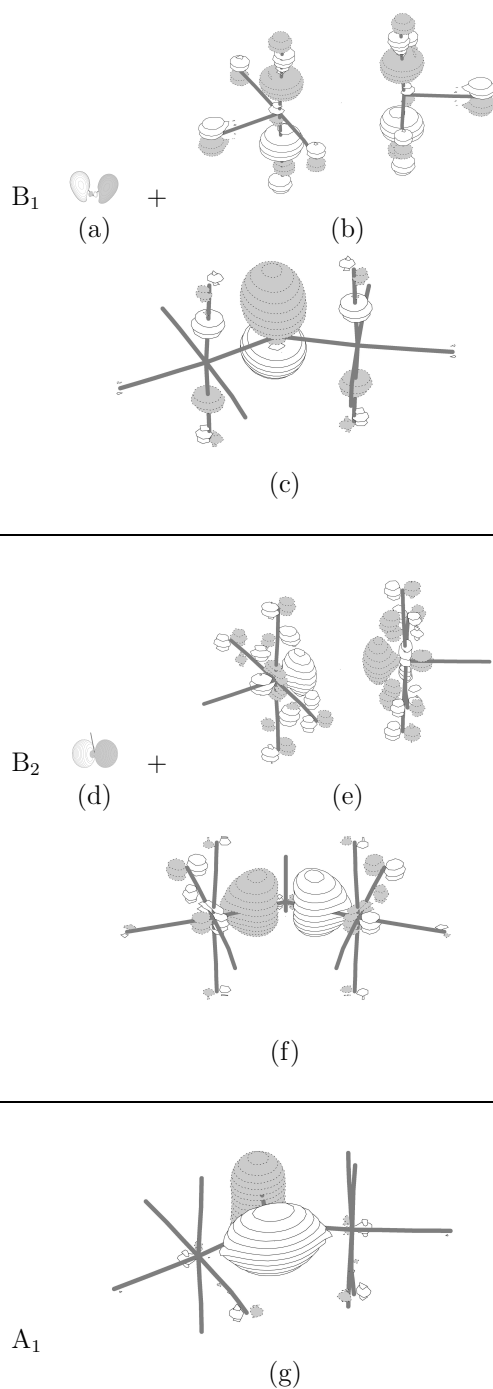


FIG. 6.4 – Dans le groupe de symétrie C_{2v} , pour la représentation irréductible B_1 : (a) orbitale p_x occupée sur le fragment $[H_2As]^-$, (b) orbitale occupée en interaction sur le fragment $[Cr(CO)_5]_2$ et orbitale résultante (c). Pour la représentation irréductible B_2 : (d) orbitale p_y occupée sur le fragment $[H_2As]^-$, (e) orbitale vide en interaction sur le fragment $[Cr(CO)_5]_2$ et orbitale résultante (f). Pour la (g) Orbitale de liaison appartenant à la représentation irréductible A_1 .

6.3.3 Série 5

Les composés $[E\{Cr(CO)_5\}_3]^-$ ont de énergies de liaison comparables à ceux de la série 4 ($[Cl_2E\{Cr(CO)_5\}_2]^-$). Comme pour les composés de la série 4, les termes ΔE_{Pauli} et ΔE_{elstat} se compensent. Cependant même si la part de ΔE_{orb} est équivalente dans les deux séries de composés, la valeur des termes ΔE_{orb} (rapportée à une seule liaison) est plus élevée en valeurs absolues d'au moins 13 kcal/mol pour la série 5. Les énergies de préparation plus grandes pour les composés de la série 5 viennent compenser le terme ΔE_{orb} ainsi les énergies de liaison des séries 4 et 5 sont comparables. La contribution ΔE_{orb} est importante et la figure 6.5 présente les principales orbitales de liaison dont quatre sont de symétrie E et une de symétrie A_1 . L'orbitale de symétrie A_1 vient de l'interaction de la p_z sur le fragment $[E]^-$ avec les d_{xz} des chromes. Les orbitales de symétrie E sont issues d'interactions entre les orbitales p_x et p_y sur $[E]^-$ et des orbitales d sur les chromes ($d_{x^2-y^2}$ et d_{xy}).

6.3.4 Série 6

Les énergies de liaison sont très grandes : $D_e = 99.83$ kcal/mol pour E= Bi et $D_e = 115.96$ kcal/mol pour E= As. La force des liaisons provient de plusieurs facteurs :

1. les contributions ΔE_{Pauli} et ΔE_{elstat} se compensent,
2. l'importance du terme attractif ΔE_{orb} . Il est environ deux fois plus important que pour les composés de la série 4 et quatre tiers de ΔE_{orb} pour les composés de la série 5.
3. la valeur nulle de $\Delta E_{\text{prep}}([E]^{3-})$.

La contribution ΔE_{orb} est due en grande partie à des orbitales de symétrie E, c'est-à-dire les orbitales p_x et p_y occupées sur $[E]^{3-}$ interagissent avec les d sur les chromes. Cependant, la part de ΔE_{orb} au total des interactions attractives est de $\approx 40\%$ comme pour les séries 1 et 3.

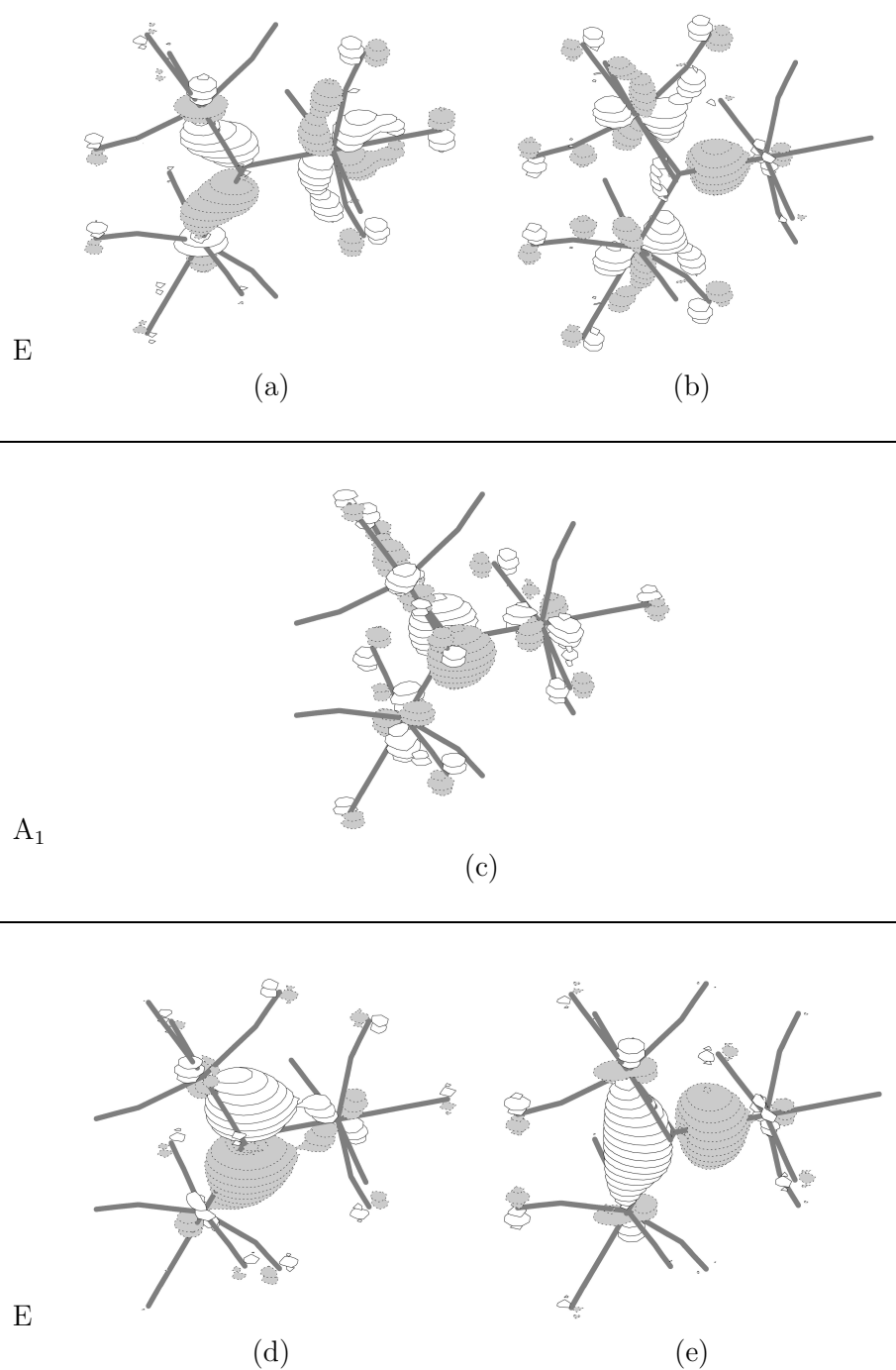


FIG. 6.5 – Dans le groupe de symétrie C_{3v} , pour la représentation irréductible A_1 : (c) orbitale résultante de l'interaction entre l'orbitale p_z vide sur le fragment P^- et l'orbitale occupée en interaction sur le fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$. Pour la représentation irréductible E : (a), (b), (d) et (e) orbitales de liaison provenant de l'interaction des orbitales p_x et p_y occupées sur le fragment P^- avec des orbitales du fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$.

6.4 Conclusion

Le terme répulsif ΔE_{Pauli} et le terme attractif ΔE_{elstat} se neutralisent pour quasiment tous les complexes étudiés. Ainsi ΔE_{orb} est toujours très proche de ΔE_{int} . Les complexes $[\text{X}_2\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$ exceptés pour lesquels ΔE_{orb} est légèrement inférieur à ΔE_{int} mais ont des évolutions parallèles, les courbes représentatives de l'évolution de ΔE_{int} et ΔE_{orb} au sein des séries sont confondues (cf. Annexes). Le terme covalent est caractéristique des liaisons E-Cr. Cependant, les liaisons sont dominées par le caractère électrostatique. En effet, la part de ΔE_{orb} à l'énergie totale attractive est comprise entre 32 et 44%. La part de ΔE_{elstat} est moins importante pour les complexes non chargés des séries 1 et 3. Pour ces complexes neutres, le fragment $[\text{XE}]$ est porte une charge partielle négative alors que le fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ porte une charge partielle positive. La charge partielle du fragment $[\text{XE}]$ augmente en valeur absolue selon $\text{Bi} < \text{Sb} < \text{As} < \text{P}$ et $q(\text{ClE}) > q(\text{HE})$, Cl étant plus électronégatif que H. Pour les séries 2 et 4, la charge négative est en grande partie portée par le fragment $[\text{X}_2\text{E}]$ et $q(\text{Cl}_2\text{E}) > q(\text{H}_2\text{E})$. Pour la série 5, la charge totale de l'anion est entièrement localisée sur $[\text{E}]$ alors que pour les composés de la série 6, environ 0.5e de la charge totale 3e de l'anion est portée par le fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_4$.

Les comportements des éléments P, As, Sb et Bi au sein des complexes étudiés sont similaires. La majeure différence est causée par l'encombrement autour de l'élément E qui augmente comme le numéro atomique de E diminue. Ainsi $\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cr}(\text{CO})_5]_n)$ augmente selon $\text{Bi} < \text{Sb} < \text{As} < \text{P}$. En outre, les distances E-Cr diminuent comme le nombre n de groupes $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ et comme la taille des ligands décroissent. Cependant, les liaisons Bi-Cr ne sont pas moins fortes à cause de l'encombrement stérique dû aux groupes $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$. En effet, l'énergie de dissociation de liaison augmente selon série 1 < série 3 < série 4 < série 5 < série 2 < série 6.

Les énergies d'interaction et de dissociation de liaison sont très grandes pour les complexes de la série 6. Malgré l'encombrement stérique, $[\text{P}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]^{3-}$ et $[\text{As}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]^{3-}$

sont les complexes pour lesquels ΔE_{int} et D_e sont les plus élevés en valeur absolue. Toutes les contributions à ΔE_{int} rapportées à une liaison E-Cr sont plus importantes que pour les complexes des autres séries. Pour vérifier cette tendance, on pourrait réaliser les décompositions de l'énergie d'interaction en choisissant les fragments $[\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]^{3-}$ et $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$. De plus, ΔE_{orb} pourrait être divisé en contributions σ et π .

Enfin, Shieh *et al.* ont proposé deux mécanismes pour la réaction d'halogénéation de $\text{A} = [\text{Bi}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]^{3-}$ [170]. Ainsi ils ont suggéré deux intermédiaires :

1. A perd un groupe $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$, l'intermédiaire réactionnel $[\text{Bi}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]^-$ est formé.

Cette étape est suivie d'une attaque par un halogène ;

2. A perd un groupe $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, l'intermédiaire réactionnel $[\text{Bi}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]^{3-}$ est formé.

Un processus redox et une attaque par un halogène suivent.

L'intermédiaire $[\text{Bi}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]^{3-}$ est un complexe tétrahédrique :

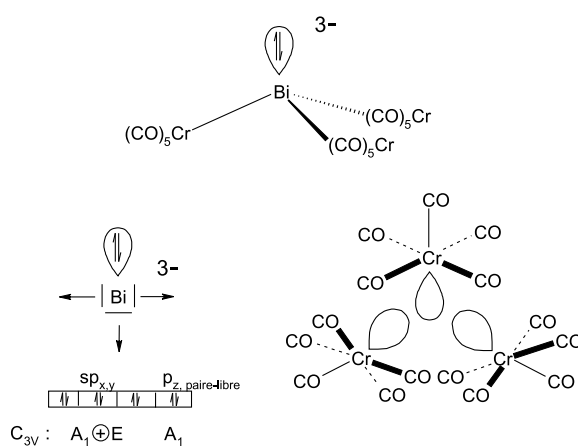


FIG. 6.6 – Illustration schématisée du choix des fragments pour l'intermédiaire $[\text{Bi}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]^{3-}$.

A présent, il serait intéressant de voir les différences dans les décompositions de l'énergie d'interaction entre les deux intermédiaires et ensuite d'étudier les mécanismes réactionnels.

6.5 Annexes du chapitre 6

6.5.1 Energies d'interaction, de dissociation de liaison et de préparation calculées sans contrainte de symétrie

C_1	P	As	Sb	Bi
$[\text{HE}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$				
$E\text{-Cr}$	2.294	2.398-2.402	2.578-2.580	2.644
ΔE_{int}	-108.93	-98.74	-87.25	-79.47
ΔE_{prep}	34.95	33.06	28.87	27.48
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{HE})$	32.68	31.31	27.55	26.33
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cr}(\text{CO})_5]_2)$	2.27	1.75	1.32	1.15
$-D_e$ (2 liaisons)	-73.98	-65.68	-58.38	-51.99
$-D_e$	-36.99	-32.84	-29.19	-25.99
$-D_0$ (2 liaisons)	-70.03	-62.36	-55.44	-49.35
$-D_0$	-35.02	-31.18	-27.72	-24.67
$[\text{H}_2\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$				
$E\text{-Cr}$	2.517	2.604-2.609	2.751	2.825
ΔE_{int}	-117.90	-112.89	-108.34	-102.50
ΔE_{prep}	2.78	2.53	2.43	2.28
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{H}_2\text{E}]^-)$	0.26	0.23	0.21	0.17
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cr}(\text{CO})_5]_2)$	2.52	2.30	2.22	2.11
$-D_e$ (2 liaisons)	-115.12	-110.36	-105.91	-100.22
$-D_e$	-57.56	-55.18	-52.95	-50.11
$-D_0$ (2 liaisons)	-110.02	-105.82	-101.86	-96.50
$-D_0$	-55.01	-52.91	-50.93	-48.25

TAB. 6.5 – Energies d'interaction, de dissociation de liaison et de préparation pour les séries 1 et 2 (kcal/mol). D_0 inclut les corrections de ZPE.

C_1	P	As	Sb	Bi
	[ClE{Cr(CO) ₅ } ₂]			
$E-Cr$	2.281	2.378	2.553	2.614
ΔE_{int}	-105.61	-98.17	-88.65	-81.60
ΔE_{prep}	32.62	31.09	27.43	26.44
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{ClE})$	29.76	29.02	25.94	25.07
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cr}(\text{CO})_5]_2)$	2.86	2.07	1.49	1.37
$-D_e$ (2 liaisons)	-72.99	-67.08	-61.22	-55.16
$-D_e$	-36.49	-33.54	-30.61	-27.58
$-D_0$ (2 liaisons)	-70.46	-65.00	-59.30	-53.43
$-D_0$	-35.23	-32.50	-29.65	-26.71
	[Cl ₂ E{Cr(CO) ₅ } ₂] ⁻			
$E-Cr$	2.479	2.550-2.553	2.690	2.755
ΔE_{int}	-102.83	-100.46	-99.91	-93.78
ΔE_{prep}	2.73	4.57	6.52	10.08
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cl}_2\text{E}]^-)$	0.88	3.14	5.34	9.04
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cr}(\text{CO})_5]_2)$	1.85	1.43	1.18	1.04
$-D_e$ (2 liaisons)	-100.10	-95.89	-93.39	-83.70
$-D_e$	-50.05	-47.94	-46.69	-41.85
$-D_0$ (2 liaisons)	-97.32	-93.08	-90.85	-81.50
$-D_0$	-48.66	-46.54	-45.42	-40.75

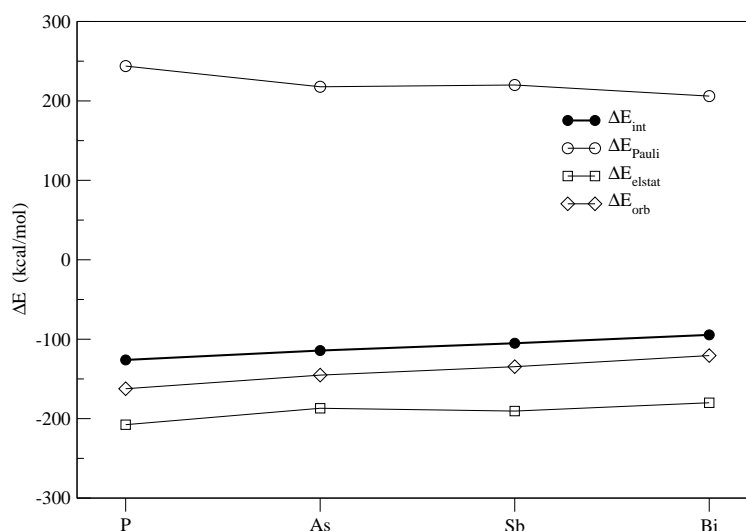
TAB. 6.6 – Energies d’interaction, de dissociation de liaison et de préparation pour les séries 3 et 4 (kcal/mol). D_0 inclut les corrections de ZPE.

C_1	P	As	Sb	Bi
$[E\{Cr(CO)_5\}_3]^-$				
$E-Cr$	2.444	2.540	2.695	2.753
ΔE_{int}	-193.58	-184.75	-174.33	-168.02
ΔE_{prep}	35.94	32.12	26.75	25.26
$\Delta E_{\text{prep}}([E]^-)$	27.23	25.94	23.02	22.05
$\Delta E_{\text{prep}}([Cr(CO)_5]_3)$	8.71	6.18	3.73	3.21
$-D_e$ (3 liaisons)	-157.64	-152.63	-147.58	-142.76
$-D_e$	-52.55	-50.88	-49.19	-47.59
$-D_0$ (3 liaisons)	-154.29	-149.72	-144.86	-140.33
$-D_0$	-51.43	-49.91	-48.29	-46.78
$[E\{Cr(CO)_5\}_4]^{3-}$				
$E-Cr$	2.868	2.924	3.020	3.072
ΔE_{int}	-414.86	-386.85	-363.93	-351.75
ΔE_{prep}	23.66	21.95	20.02	19.34
$\Delta E_{\text{prep}}([E]^{3-})$	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Delta E_{\text{prep}}([Cr(CO)_5]_4)$	23.66	21.95	20.02	19.34
$-D_e$ (4 liaisons)	-391.20	-364.90	-343.91	-332.41
$-D_e$	-97.80	-91.22	-85.97	-83.10
$-D_0$ (4 liaisons)	-388.01	-361.98	-341.12	-330.00
$-D_0$	-97.00	-90.49	-85.28	-82.50

TAB. 6.7 – Energies d’interaction, de dissociation de liaison et de préparation pour les séries 5 et 6 (kcal/mol). D_0 inclut les corrections de ZPE.

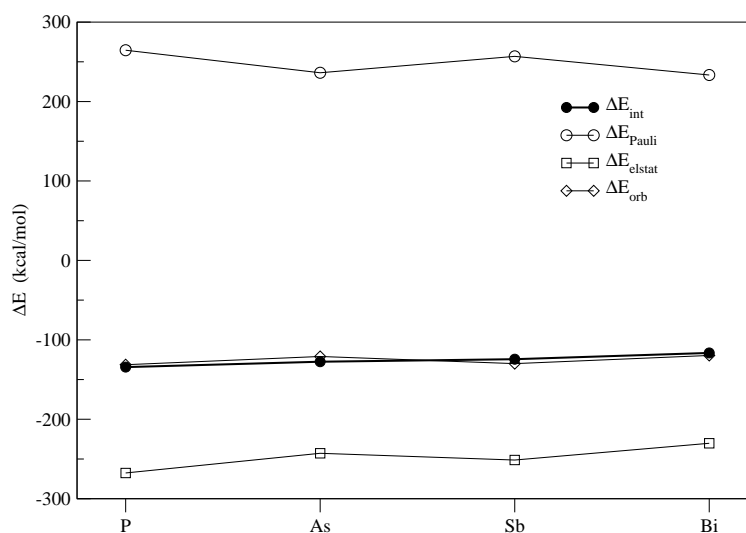
6.5.2 Résultats de la décomposition de l'énergie d'interaction avec contraintes de symétrie

C_{2v}	P	As	Sb	Bi
	[HE{Cr(CO) ₅] ₂]			
$E-Cr$	2.297	2.400	2.575	2.666
ΔE_{int}	-126.07	-114.26	-105.08	-94.57
ΔE_{Pauli}	243.90	217.83	219.99	206.03
ΔE_{elstat}	-207.63 (56.12%)	-186.92 (56.28%)	-190.46 (58.58%)	-179.99 (59.87%)
ΔE_{orb}	-162.34 (43.87%)	-145.17 (43.71%)	-134.61 (41.41%)	-120.61 (40.12%)
ΔE_{A_1}	-28.78	-23.22	-23.26	-17.17
ΔE_{B_1}	-59.99	-50.82	-38.34	-30.33
ΔE_{B_2}	-69.10	-68.49	-70.37	-71.14
ΔE_{A_2}	-4.48	-2.63	-2.64	-1.98
ΔE_{prep}	40.43	36.87	32.24	30.08
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{HE})$	34.20	31.99	28.06	26.63
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cr}(\text{CO})_5]_2)$	6.23	4.88	4.18	3.45
$-D_e$ (2 liaisons)	-85.64	-77.39	-72.84	-64.49
$-D_e$	-42.82	-38.70	-36.42	-32.25



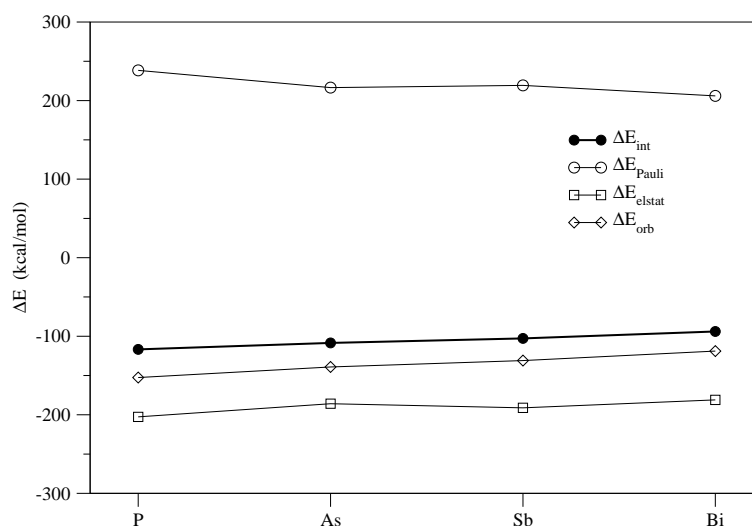
TAB. 6.8 – Résultats de la décomposition de l'énergie d'interaction (kcal/mol) pour la série 1.

C_{2v}	P	As	Sb	Bi
	$[\text{H}_2\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$			
$E\text{-Cr}$	2.498	2.595	2.736	2.838
ΔE_{int}	-134.35	-127.51	-124.33	-116.49
ΔE_{Pauli}	264.56	236.27	256.88	233.41
ΔE_{elstat}	-267.64 (67.09%)	-242.84 (66.75%)	-251.28 (65.91%)	-230.23 (65.79%)
ΔE_{orb}	-131.28 (32.9%)	-120.94 (33.24%)	-129.94 (34.08%)	-119.67 (34.2%)
ΔE_{A_1}	-31.59	-26.20	-28.23	-20.01
ΔE_{B_1}	-7.52	-6.43	-6.01	-4.75
ΔE_{B_2}	-87.18	-84.59	-92.22	-92.50
ΔE_{A_2}	-4.99	-3.72	-3.48	-2.41
ΔE_{prep}	5.01	4.37	4.26	3.67
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{H}_2\text{E}]^-)$	0.18	0.18	0.17	0.11
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cr}(\text{CO})_5]_2)$	4.83	4.19	4.09	3.56
$-D_e$ (2 liaisons)	-129.34	-123.14	-120.07	-112.82
$-D_e$	-64.67	-61.57	-60.04	-56.41



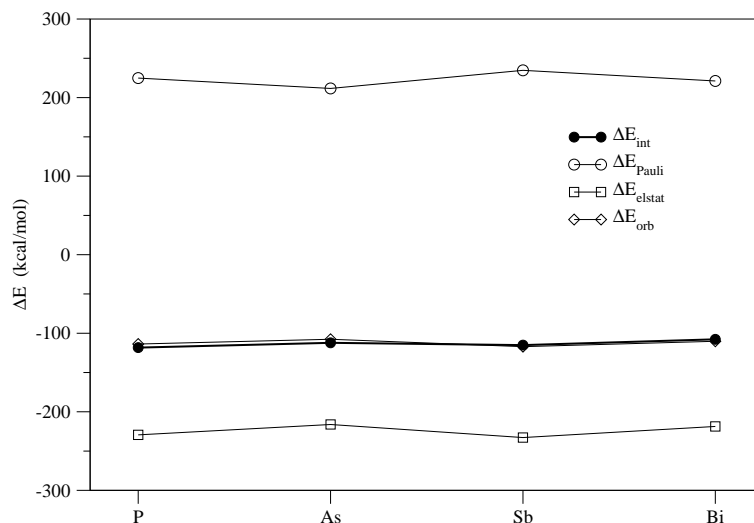
TAB. 6.9 – Résultats de la décomposition de l'énergie d'interaction (kcal/mol) pour la série 2.

C_{2v}	P	As	Sb	Bi
	[CIE{Cr(CO) ₅ }] ₂			
$E-Cr$	2.292	2.385	2.555	2.643
ΔE_{int}	-116.78	-108.48	-102.81	-93.96
ΔE_{Pauli}	238.42	216.54	219.32	205.97
ΔE_{elstat}	-202.67 (57.05%)	-185.88 (57.19%)	-191.13 (59.33%)	-181.03 (60.35%)
ΔE_{orb}	-152.54 (42.94%)	-139.14 (42.8%)	-131.01 (40.66%)	-118.89 (39.64%)
ΔE_{A_1}	-32.84	-27.90	-26.46	-20.35
ΔE_{B_1}	-51.04	-44.41	-34.64	-28.44
ΔE_{B_2}	-63.69	-63.73	-66.84	-67.75
ΔE_{A_2}	-4.97	-3.09	-3.07	-2.36
ΔE_{prep}	28.57	34.42	30.08	28.46
$\Delta E_{\text{prep}}(\text{CIE})$	21.23	28.61	25.69	24.82
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cr}(\text{CO})_5]_2)$	7.34	5.81	4.39	3.64
$-D_e$ (2 liaisons)	-88.21	-74.06	-72.73	-65.50
$-D_e$	-44.11	-37.03	-36.37	-32.75



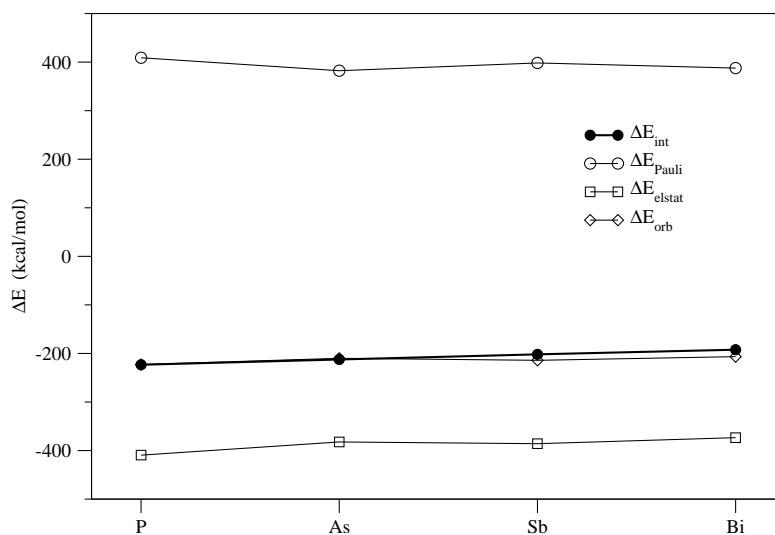
TAB. 6.10 – Résultats de la décomposition de l'énergie d'interaction (kcal/mol) pour la série 3.

C_{2v}	P	As	Sb	Bi
	$[\text{Cl}_2\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]^-$			
$E\text{-Cr}$	2.459	2.538	2.677	2.764
ΔE_{int}	-118.27	-112.18	-115.15	-107.74
ΔE_{Pauli}	224.84	211.65	234.72	221.11
ΔE_{elstat}	-229.37 (66.84%)	-216.13 (66.74%)	-232.81 (66.54%)	-218.65 (66.48%)
ΔE_{orb}	-113.74 (33.15%)	-107.69 (33.25%)	-117.06 (33.45%)	-110.21 (33.51%)
ΔE_{A_1}	-28.05	-23.27	-24.57	-17.66
ΔE_{B_1}	-10.19	-9.05	-8.45	-6.88
ΔE_{B_2}	-70.30	-71.67	-80.68	-83.07
ΔE_{A_2}	-5.20	-3.70	-3.36	-2.60
ΔE_{prep}	5.76	6.69	6.81	10.35
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cl}_2\text{E}]^-)$	0.98	2.80	3.53	7.43
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cr}(\text{CO})_5]_2)$	4.78	3.89	3.28	2.92
$-D_e$ (2 liaisons)	-112.51	-105.49	-108.34	-97.39
$-D_e$	-56.26	-52.75	-54.17	-48.70



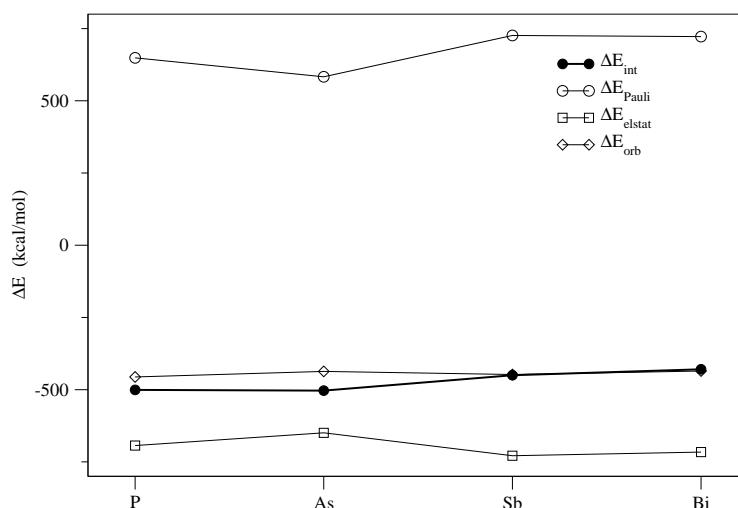
TAB. 6.11 – Résultats de la décomposition de l'énergie d'interaction (kcal/mol) pour la série 4.

C_{3v}	P	As	Sb	Bi
	$[\text{E}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]^-$			
$E\text{-Cr}$	2.457	2.553	2.714	2.803
ΔE_{int}	-223.24	-212.43	-201.80	-192.28
ΔE_{Pauli}	408.97	382.30	398.22	387.74
ΔE_{elstat}	-409.37 (64.75%)	-384.78 (64.69%)	-385.87 (64.31%)	-373.47 (64.38%)
ΔE_{orb}	-222.84 (35.24%)	-209.95 (35.3%)	-214.15 (35.68%)	-206.55 (35.61%)
ΔE_{A_1}	-41.49	-34.56	-32.02	-22.45
ΔE_E	-177.97	-172.37	-179.49	-181.67
ΔE_{A_2}	-3.38	-3.02	-2.63	-2.43
ΔE_{prep}	59.01	52.84	43.44	39.51
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{E}]^-)$	29.52	27.78	24.39	22.80
$\Delta E_{\text{prep}}([\text{Cr}(\text{CO})_5]_3)$	29.49	25.06	19.05	16.71
$-D_e$ (3 liaisons)	-164.23	-159.59	-158.36	-152.77
$-D_e$	-54.74	-53.20	-52.79	-50.92



TAB. 6.12 – Résultats de la décomposition de l'énergie d'interaction (kcal/mol) pour la série 5.

D_{2d}	P	As	Sb	Bi
	$[E\{Cr(CO)_5\}_4]^{3-}$			
$E-Cr$	2.910	2.975	3.066	3.157
ΔE_{int}	-500.74	-503.21	-450.02	-429.45
ΔE_{Pauli}	648.78	583.05	726.10	722.24
ΔE_{elstat}	-693.52 (60.33%)	-649.48 (59.79%)	-728.61 (61.95%)	-716.15 (62.18%)
ΔE_{orb}	-456.00 (39.66%)	-436.78 (40.20%)	-447.51 (38.04%)	-435.54 (37.81%)
ΔE_{A_1}	-32.18	-27.92	-27.53	-20.55
ΔE_{B_2}	-94.19	-93.42	-101.47	-105.70
ΔE_E	-301.04	-288.33	-295.86	-289.33
ΔE_{A_2}	-14.64	-13.91	-11.51	-10.10
ΔE_{B_1}	-13.95	-13.21	-11.14	-9.86
ΔE_{prep}	42.42	39.37	33.78	30.14
$\Delta E_{\text{prep}}([E]^{3-})$	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Delta E_{\text{prep}}([Cr(CO)_5]_4)$	42.42	39.37	33.78	30.14
$-D_e$ (4 liaisons)	-458.32	-463.84	-416.24	-399.31
$-D_e$	-114.58	-115.96	-104.06	-99.83



TAB. 6.13 – Résultats de la décomposition de l'énergie d'interaction (kcal/mol) pour la série 6.

Conclusion

Dans un premier chapitre, j'ai présenté les théories et les modèles de la chimie quantique qui forment le cadre des calculs menés durant ma thèse.

Dans un deuxième temps, le formalisme des pseudopotentiels de groupe a été développé. Un état des lieux succincts sur les potentiels moléculaires a été dressé avant de prendre l'exemple du carbonyle pour expliquer la méthode d'extraction d'un pseudopotentiel de groupe. Une méthode systématique et efficace d'obtention d'un opérateur pseudopotentiel de bonne qualité a été proposée. Dans ce second chapitre, j'ai commenté l'implantation de cette méthode dans le code d'extraction. Enfin, les principaux résultats concernant le pseudocarbonyle ont été donnés en guise d'introduction à l'article paru sur le sujet. Le travail sur le carbonyle m'a confronté à un certain nombre de problèmes. Par exemple, l'apparition de l'orbitale de symétrie A_1 dans le spectre du $Ni(CO)_4$ dû à l'utilisation de l'EGP $CO^{\#1}$ m'a contraint à réfléchir sur la forme de l'opérateur \widehat{W}^{EGP} correspondant. Ce travail a permis de mieux comprendre la fonction et les effets des projecteurs qui constituent \widehat{W}^{EGP} . En outre, la validité des pseudocarbonyles extraits a été prouvée sur des problèmes de structures et de calculs d'états excités.

Le troisième chapitre a exposé les premières conclusions à l'usage des EGP pour saturer les liaisons pendantes de la frontière dans les calculs hybrides de type ONIOM. Des calculs sur le cluster $Si_{26}H_{54}$ avec la méthode ONIOM et avec la méthode ONIOM et les EGP $Si^{\#}$ pour saturer la frontière entre la partie QM(HF) et la partie MM(UFF) ont été menés. J'ai montré que les calculs ONIOM à deux couches en utilisant les EGP pour sa-

turer la frontière (ONIOM2_{EGP}) donnent des résultats de qualité comparable à ONIOM2 mais pour un coût plus faible. La méthode ONIOM2_{EGP} peut être envisager comme une alternative à un calcul ONIOM à trois couches, la couche intermédiaire étant remplacée par l'utilisation des EGP.

Les trois derniers chapitres ont été consacrés à des études de liaisons chimiques grâce à la méthode EDA de décomposition de l'énergie d'interaction.

Dans le chapitre 4, j'ai présenté la méthode de décomposition utilisée en l'illustrant grâce à l'exemple de l'étude de l'acidité des halogénures de bore BF₃ et BCl₃. La liaison B-N plus forte dans Cl₃B-NH₃ que dans F₃B-NH₃ est due aux interactions covalentes plus efficaces entre BCl₃ et NH₃. En effet, la LUMO de BCl₃ est plus basse en énergie que celle de BF₃. Ainsi, elle est énergétiquement plus proche de l'orbitale d'intérêt du donneur ce qui conduit à une interaction plus forte que dans le cas de BF₃.

Dans le chapitre 5, j'ai comparé le mode de liaison des ligands donneurs phosphines et amines avec des fragments métalliques ou des fragments EX₃ avec E= B, Al et X= H, Cl et CH₃. D'abord, la possibilité de rétrodonation explique que les liaisons M-PY₃ sont plus fortes que les liaisons Al/B-PY₃. De plus, la rétrodonation est un phénomène important pour comprendre la liaison des phosphines car les orbitales 3d du phosphore sont accessibles alors qu'elles ne le sont pas pour les amines. En outre, l'hybridation de la paire-libre sur P ou N influence le mode de liaison : plus le caractère p est développé plus les interactions sont efficaces.

Enfin, le chapitre 6 a traité de molécules au sein desquelles les éléments P, As, Sb et Bi du groupe 15 ont un mode de liaison inhabituel avec plusieurs fragments métalliques de chrome. J'ai montré que le terme covalent est caractéristique de la liaison E-Cr dans les différents complexes étudiés. Cependant, le terme électrostatique domine le total des interactions attractives. En outre, malgré l'encombrement stérique, les liaisons E-Cr sont les plus fortes pour les composés [E{Cr(CO)₅}₄]³⁻.

Le travail d'extraction d'un EGP pour le carbonyle ainsi que les études de décomposition

de l'énergie d'interaction pour des composés contenant un élément du groupe 15 peuvent servir d'études préliminaires à la construction de pseudopotentiels pour les phosphines.

Le carbonyle est un π -acide plus fort que n'importe quelles phosphines :

$\text{NO}^+ > \text{CO} > \text{PF}_3 > \text{RNC} > \text{PCl}_3 > \text{P}(\text{OR})_3 > \text{PR}_3 > \text{RCN} > \text{NH}_3$. Le critère de séparabilité sur lequel la méthode des EGP est basée, est plus fort pour les phosphines que pour le carbonyle. Ainsi, on peut espérer obtenir des EGP pour les phosphines de qualité au moins aussi bonne que pour le carbonyle. Les pseudopotentiels pour $\text{P}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ peuvent être envisagés de trois façons différentes :

1. construire des pseudopotentiels $P^\#$ pour chaque phosphine,
2. utiliser des phosphores pseudosubstitués $\text{P}(\text{R}^{\#1})(\text{R}^{\#2})(\text{R}^{\#3})$,
3. construire un pseudopotential $P^\#$ universel extrait sur PH_3 et traiter les substituants R^1, R^2 et R^3 grâce à une méthode hybride. Si on choisit une méthode QM/MM, les résultats seront performants si l'essentiel des effets des substituants est stérique.

De plus, les méthodes de décomposition de l'énergie d'interaction peuvent être utiles à plusieurs niveaux de la construction d'un EGP. En amont, elles permettent d'identifier plus précisément la nature des orbitales actives et le mode de liaison des groupes dont on veut extraire un pseudopotential. Ensuite, les termes de la décomposition de l'énergie d'interaction pourraient servir de données pour ajuster les propriétés du pseudogroupe. A l'heure actuelle, aucun terme pour rendre-compte des effets stériques et de la distance EGP-(partie active) n'est intégré à l'opérateur EGP. Mais, les paramètres de ces termes pourraient être ajustés de façon à ce que l'EGP reproduise les différentes contributions énergétiques issues d'une analyse de décomposition de l'énergie d'interaction.

Bibliographie

- [1] Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762.
- [2] Gillespie, R. J. *Quarterly Rev.* **1957**, *11*, 339.
- [3] Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., Nobel Lecture* **1982**, *21*, 711.
- [4] Fukui, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., Nobel Lecture* **1982**, *21*, 801.
- [5] Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, *79*, 361.
- [6] Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457.
- [7] Hückel, E. *Z. Physik* **1930**, *60*, 423.
- [8] Hückel, E. *Z. Physik* **1931**, *70*, 204.
- [9] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [10] (a)Woon, D. E.; Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358. (b)Kendall, R. A.; Dunning Jr., T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796. (c)Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007. (d)Peterson, K. A.; Woon, D. E.; Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7410. (e)Wilson, A.; van Mourik, T.; Dunning Jr., T. H. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *338*, 339.
- [11] (a)Fuentelba, P.; Preuss, H.; Stoll, H.; Szentpaly, L. v. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *89*, 418. (b)Wedig, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Quantum Chemistry : The challenge of transition metals and coordination chemistry*, Ed. A. Veillard, Reidel, Dordrecht, **1986**, 79. (c)Fuentelba, P.; Stoll, H.; von Szentpaly, L.; Schwerdtfeger,

- P. ; Preuss, H. *J. Phys. Chem. B* **1983**, *16*, 1323. (d) von Szentpaly, L. ; Fuentealba, P. ; Preuss, H. ; Stoll, H. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 555.
- [12] Pascual, J. L. ; Seijo, L. ; Barandiarán, Z. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 9715.
- [13] Frenking, G. ; Antes, I. ; Böhme, M. ; Dapprich, S. ; Ehlers, A. W. ; Jonas, V. ; Neuhäus, A. ; Otto, M. ; Stegmann, R. ; Feldkamp, A. ; Vyboishchikov, S. F. *Reviews in Computational Chemistry*, Ed. Hrsg. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, **1996**, *8*.
- [14] Hall, G.G. *Proc. Roy. Soc. (London)* **1951**, *A205*, 541.
- [15] Roothaan, C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 179.
- [16] Löwdin, P.-O. *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1474.
- [17] Roos, B.O. in *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, Ed. B.O. Roos, Springer-Verlag, **1992**.
- [18] Roos, B.O. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 399.
- [19] Olsen, J. ; Roos, B.O. ; Jørgensen, P. ; Jensen, H.J.Aa. *J. Chem. Phys.* **1989**, *89*, 2185.
- [20] Møller, C. ; Plesset, M.S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [21] Jensen, F. *Introduction to computational chemistry*, Ed. J. Wiley & Sons Ltd. **1999**.
- [22] Roos, B.O. ; Andersson, K. ; Fülcher, M.P. ; Malmqvist, P.-Å. ; Serrano-Andres, M. ; Pierloot, K. ; Merchán, M. *Adv. Chem. Phys.* **1996**, *93*, 216.
- [23] (a) Coester, F. *Nucl. Phys.* **1958**, *7*, 421. (b) Coester, F. ; Kümmel, H. *Nucl. Phys.* **1960**, *17*, 477.
- [24] Cizek, J. ; Paldus, J. *Physica Scripta* **1980**, *21*, 251.
- [25] Bartlett, R.J. *J. Chem. Phys.* **1989**, *93*, 1697.
- [26] Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- [27] Kohn, W. ; Sham, L.J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.

- [28] Dirac, P.A.M. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, *26*, 376.
- [29] Becke, A.D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [30] Perdew, J.D.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800.
- [31] Perdew, J.D.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [32] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [33] Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [34] Fossgaard, O.; Gropen, O.; Corral Valero, M.; Saue, T. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 10418.
- [35] Koch, W.; Holthausen, M.C. in *A Chemist's guide to Density Functional Theory*, Oxford University Press, New-York, **1989**.
- [36] (a)Parr, R. G.; Yang, W. in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New-York, **1989**. (b)Labanowski, J. K.; Andzelm, J. W. in *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer-Verlag, New-York, **1991**. (c)Bartolotti, L. J.; Flurchick, K. in *Reviews in Computational Chemistry*, Ed. Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., VCH Publishers, New-York, *VII*, **1996**, 187. (d)St Amant, A. in *Reviews in Computational Chemistry*, Ed. Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., VCH Publishers, New-York, *VII*, **1996**, 217.
- [37] (a)Gunnarsson, O.; Lundqvist B.I. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 4274. (b)Gunnarsson, O.; Lundqvist, B.I. *Phys. Rev. B* **1976**, *15*, 6006 (erratum).
- [38] Tozer, D.J.; Amos R.D.; Handy, N.C.; Roos, B.O.; Serrano-Andres, L. *Mol. Phys.* **1999**, *97*, 859.
- [39] Gross, E.K.U.; Dobson, J.F.; Petersilka, M. in *Density Functional Theory*, Ed. Nalewajski, R.F., Springer : Heidelberg, **1996**.
- [40] (a)Casida, M. E. in *Recent advances in density functional methods*, Ed. Chong, D. P., World Scientific : Singapore, **1995**, 155. (b)Hirata, S.; Head-Gordon, M. *Chem.*

- Phys. Lett.* **1999**, *314*, 291. (c)Parac, M.; Grimme, S. *J. Chem. Phys. A* **2002**, *101*, 6844.
- [41] Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D.R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.
- [42] (a)Dreuw, A.; Weisman, J. L.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2943.
(b)Tozer, D. J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12697.
- [43] Bersuker, I.B.; Budnikov, S.S.; Leizerov, B.A. *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *11*, 543.
- [44] (a)Heully, J.-L. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **1982**, *15*, 4079. (b)Heully, J.-L.; Lindgren, I.; Lindroth, E.; Lundqvist, S.; Martensson-Pendrill, A.-M. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **1986**, *19*, 2799. (c)Heully, J.-L.; Lindgren, I.; Lindroth, E.; Martensson-Pendrill, A.-M. *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 4426. (d)Lindroth, E.; Heully, J.-L.; Lindgren, I.; Martensson-Pendrill, A.-M. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **1987**, *20*, 1679.
- [45] (a)van Lenthe, E.; Baerends, E.J.; Snijders, J.G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
(b)Snijders, J.G.; Sadlej, A.J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *252*, 51.
- [46] Dirac, P.A.M. *The Quantum Theory of the Electron, Proc. R. Soc., London* **1928**, *117*, 610.
- [47] (a)Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866. (b)Dolg, M.; Fulde, P.; Stoll, H. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 2353. (c)Leininger, T.; Nicklass, A.; Küchle, W.; Stoll, H.; Dolg, M.; Bergner, A. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 274.
- [48] Durand, Ph.; Barthelat J.-C. *Theor. Chim. Acta* **1975**, *38*, 283.
- [49] Bonifacic, V.; Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 2779.
- [50] (a)Pettersson, L.G.M.; Wahlgren, U.; Gropen, O. *Chem. Phys.* **1983**, *80*, 7.
(b)Marian, C.M.; Wahlgren, U.; Gropen, O.; Pyykkö, P. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 339.

- [51] (a)Huzinaga, S. ; Seijo, L. ; Barandiarán, Z. ; Klobukowski, M. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 2132. (b)Seijo, L. ; Barandiarán, Z. ; Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7011. (c)Barandiarán, Z. ; Seijo, L. ; Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5843.
- [52] Péliissier, M. ; Komiha, N. ; Daudey, J.-P. *J. Comp. Chem.* **1988**, *9*, 298.
- [53] (a)Wadt, W.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6053. (b)Hay, P.J. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5469. (c)Hay, P. J. ; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270. (d)Hay, P. J. ; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284. (e)Hay, P. J. ; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [54] (a)Stevens, W.J. ; Basch, H. ; Krauss, M. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026. (b)Cundari, T.R. ; Stevens, W.J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555. (c)Stevens, W.J. ; Bash, H. ; Krauss, M. ; Jasien, P. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612.
- [55] Teichteil, C. ; Malrieu, J.-P. ; Barthelat, J.-C. *Molec. Phys.* **1977**, *33*, 181.
- [56] Ermler, W.C. ; Lee, Y.S. ; Christiansen, P.A. ; Pitzer, K.S. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *81*, 70.
- [57] Coulson, C.A. *Research* **1957**, *10*, 149.
- [58] (a)Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236. (b)Morokuma, K. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294. (c)Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1316. (d)Kitaura, K. ; Morokuma, K. *J. Quant. Chem.* **1976**, *10*, 325.
- [59] Ziegler, T. ; Rauk, A. *Theor. Chem. Acta* **1977**, *46*, 1.
- [60] Stevens, W.J. ; Fink, W.H. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *139*, 15.
- [61] (a)Bagus, P.S. ; Hermann, K. ; Bauschlicher Jr., C.W. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4378. (b)Bauschlicher, C.W.J. ; Bagus, P.S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5889.
- [62] Glendering, E.D. ; Streitwieser, A. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2900.
- [63] Eisenschitz, R. ; London, F. *Z. Phys.* **1930**, *60*, 491.
- [64] Jeziorski, B. ; Szalewicz, K. in *Encyclopedia of Comp. Chem.*, Ed. von Ragué Schleyer P., J. Wiley & Sons Ltd., **1998**, 1376.

- [65] Reed, A.E. ; Curtiss, L.A. ; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [66] Bader, R.F.W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- [67] Lennartz, C. ; Schäfer, A. ; Terstegen, F. ; Thiel, W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1758.
- [68] Ordejón, P. *Comp. Mat. Sci. B* **1998**, *12*, 157.
- [69] Scuseria, G. E. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4782.
- [70] Goedecker, S. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1085.
- [71] Galli, G. *Phys. Stat. Sol. B* **2000**, *217*, 231.
- [72] Houjou, H. ; Koyama, K. ; Wada, M. ; Sameshima, K. ; Inoue, Y. ; Sakurai, M. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 162.
- [73] Titmuss, S.J. ; Cummins, P.L. ; Bliznyuk, A.A. ; Rendell, A.P. ; Gready, J.E. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 169.
- [74] Svensson, M. ; Humbel, S. ; Froese, R.D.J. ; Matsubara, T. ; Sieber, S. ; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 19357.
- [75] Dapprich, S. ; Komaromi, K.S. ; Byun, K.S. ; Morokuma, K. ; Frisch, M.J. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, *461*, 1.
- [76] Humbel, S. ; Sieber, S. ; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1959.
- [77] Maseras, F. ; Morokuma, K. *J. Comp. Chem.* **1995**, *9*, 1170.
- [78] Singh, U.C. ; Kollman, P.A. *J. Comp. Chem.* **1986**, *7*, 718.
- [79] Field, M.J. ; Bash, P.A. ; Karplus, M. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 700.
- [80] Antes, I. ; Thiel, W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9290.
- [81] Zhang, T. ; Lee, T.-S. ; Yang, W. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 46.
- [82] Warshel, A. ; Levitt, M. *J. Mol. Biol.* **1976**, *103*, 227.
- [83] Weiner, P.K. ; Kollman, P.A. *J. Comp. Chem.* **1981**, *2*, 287.

- [84] Brooks, B.R. ; Bruccoleri, R.E. ; Olafson, B.D. ; States, D.J. ; Swaminathan, S. ; Karplus, M. *J. Comp.Chem.* **1983**, *4*, 187.
- [85] (a)Allinger, N.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127. (b)Allinger, N.L. ; Yuh, Y.H. ; Lii, J.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551.
- [86] Jorgensen, W.L. ; Chandrasekhar, J. ; Madura, J.D. ; Impey, R.W. ; Klein, M.L. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 926.
- [87] (a)Rappé, A.K. ; Casewit, C.J. ; Colwell, K.S. ; Goddard III, W.A. ; Skiff, W.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024. (b)Rappé, A.K. ; Colwell, K.S. ; Casewit, C.J. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3438.
- [88] Thomson, M.A. ; Schenter, G.K. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6374.
- [89] Théry, V. ; Rinaldi, D. ; Rivail, J.-L. ; Maignet, B. ; Ferenczy, G. *J. Comp. Chem.* **1994**, *15*, 269.
- [90] Gao, J. ; Amara, P. ; Alhambra, C. ; Field, M.J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4714.
- [91] Reuter, N. ; Dejaegere, A. ; Maignet, B. ; Karplus, M. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1720.
- [92] Antes, I. ; Thiel, W. *ACS Symp. Ser.* **1998**, *712*, 50.
- [93] Cummins, P.L. ; Gready, J.E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4503.
- [94] (a)Dixon, S.L. ; Merz, K.M.Jr. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 6653. (b)Dixon, S.L. ; Merz, K.M.Jr. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 879. (c)Yang, W. *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 7823. (d)van der Vaart, A. ; Gogonea, V. ; Dixon, S.L. ; Merz, K.M.Jr. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1494.
- [95] (a)Daniels, A.D. ; Millam, J.M. ; Scuseria, G.E. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 425. (b)Li, X.-P. ; Nunes, R.W. ; Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 10891.
- [96] Ohta, K. ; Yoshioka, Y. ; Morokuma, K. ; Kitaura, K. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *101*, 12.

- [97] (a)Cruz Hernández, N.; Sanz, J.F. *J. Comp. Chem.* **1999**, *20*, 1145. (b)Cruz Hernández, N.; Sanz, J.F. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 6082.
- [98] (a)Waldkowski, B.D.; Krauss, M.; Stevens, W.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10537. (b)Day, P.; Jensen, J.H.; Gordon, M.S.; Webb, S.P.; Garmer, D.; Basch, H.; Cohen, D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1968. (c)Kairys, V.; Jensen, J.H. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6656. (d)Gordon, M.S.; Freitag, M.A.; Bandyopadhyay, P.; Jensen, J.H.; Kairys, V.; Stevens, W.J. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 293.
- [99] Abarenkov, Y.V.; Bulatov, V.L.; Godby, R.; Heine, V.; Payne, M.C.; Souchko, P.V.; Titov, A.V.; Tupitsyn, I.I. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 1743.
- [100] (a)von Arnim, M.; Peyerimhoff, S.D. *Theor. Chim. Acta* **1993**, *87*, 41. (b)von Arnim, M.; Peyerimhoff, S.D. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *210*, 488.
- [101] (a)Stone, A.J. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 233. (b)Stone, A.J.; Alderton, M. *Mol. Phys.* **1985**, *56*, 1047.
- [102] Yasuda, K.; Yamaki, D. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3964.
- [103] Durand, P.; Malrieu, J.-P. *Advances in Chemical Physics : ab initio methods in quantum chemistry*, Wiley : New-York, **1987**, *117*, 321.
- [104] Ortega, I.; Daudey, J.-P.; Barthelat, J.-C. *projet interne au Laboratoire de Physique Quantique, Toulouse.*
- [105] Barthelat, J.-C.; Durand, P. *Gazetta Chimica Italiana* **1978**, *108*, 225.
- [106] Nicolas, G.; Durand, P. *J. Chem. Phys.* **1979**, *72*, 453.
- [107] Alary, F.; Poteau, R.; Heully, J.-L.; Barthelat, J.-C.; Daudey, J.-P. *Theo. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 174.
- [108] Poteau, R.; Ortega, I.; Alary, F.; Ramirez Solis, A.; Barthelat, J.-C.; Daudey, J.-P. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 198.
- [109] Poteau, R.; Alary, F.; Makarim, H.A.E.; Heully, J.-L.; Barthelat, J.-C.; Daudey, J.-P. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 206.

- [110] Maron, L. ; Teichtel, C. ; Poteau, R. ; Alary, F. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, *41*, 43.
- [111] Heully, J.-L. ; Poteau, R. ; Berasaluce, S. ; Alary, F. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4829.
- [112] Maron, L. ; Eisenstein, O. ; Alary, F. ; Poteau, R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1797.
- [113] Alary, F. ; Heully, J.-L. ; Poteau, R. ; Maron, L. ; Trinquier, G. ; Daudey, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11051.
- [114] Bessac, F. ; Carissan, Y. ; Alary, F. ; Heully, J.-L. ; Daudey, J.-P. ; Poteau, R. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, *632*, 43.
- [115] Bessac, F. ; Alary, F. ; Poteau, R. ; Heully, J.-L. ; Daudey, J.-P. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9393.
- [116] Carissan, Y. ; Heully, J.-L. ; Alary, F. ; Daudey, J.-P. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1411.
- [117] Péliissier, M. ; Komiha, N. ; Daudey, J.-P. *J. Comp. Chem.* **1988**, *9*, 298.
- [118] Hoffmann, R. *Angew. Chem.* **1982**, *21*, 711.
- [119] Muenter, J.S. *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *55*, 490.
- [120] Bessac, F. ; Frenking, G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7990.
- [121] (a) Cotton, F.A. ; Wilkinson, G. ; Murillo, C.A. ; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed. ; Wiley : New-York, **1999**, 165. (b) Gur'yanova, E.N. ; Gol'dshtein, I.P. ; Romm, I.P. *Donor-Acceptor Bond*, Wiley : New-York, **1975**, 100.
- [122] Jonas, V. ; Frenking, G. ; Reetz, M.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741.
- [123] Frenking, G. ; Fau, S. ; Marchand, C.M. ; Grützmacher, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6648.
- [124] Brinck, T. ; Murray, J.S. ; Politzer, P. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2622.
- [125] (a) Pearson, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533. (b) Pearson, R.G. *Science* **1966**, *151*, 172. (c) Parr, R.G. ; Pearson, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.
- [126] Kutzelnigg, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.

- [127] (a)Rothe, G.W. ; Mathur, B.P. ; Reck, G.P. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 829. (b)Mathur, B.P. ; Rothe, G.W. ; Tang, S.Y. ; Reck, G.P. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 565.
- [128] Beste, A. ; Krämer, O. ; Gerhard, A. ; Frenking, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2037.
- [129] Roswell, B.D. ; Gillespie, R.J. ; Heard, G.L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4659.
- [130] (a)Robinson, E.A. ; Heard, G.L. ; Gillespie, R.J. *J. Mol. Struct.* **1999**, *305*, 485. (b)Gillespie, R.J. ; Robinson, E.A. *Adv. Mol. Struct. Res.* **1998**, *4*, 1.
- [131] Gillespie, R.J. ; Popelier, P.L.A. *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press : New-York, **2001**, 191.
- [132] Hirshfeld, F.L. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129.
- [133] (a)Bowmaker, G.A. ; Schmidbaur, H. ; Krüger, S. ; Rösch, N. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1754. (b)Ersnt, R.D. ; Freeman, J.W. ; Stahl, L. ; Wilson, D.R. ; Arif, A.M. ; Nuber, B. ; Ziegler, M.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5075. (c)Fischer, R.A. ; Schulte, M.M. ; Weiss, J. ; Zsolnai, L. ; Jacobi, A. ; Huttner, G. ; Frenking, G. ; Boehme, C. ; Vyboishchikov, S.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1237. (d)Frenking, G. ; Wichmann, K. ; Fröhlich, N. ; Grobe, J. ; Golla, W. ; Le Van, D. ; Krebs, B. ; Läge, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2921.
- [134] (a)Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57. (b)Fukui, K. *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag : Berlin, **1975**. (c)Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley : New-York, **1976**.
- [135] Lupinetti, A. ; Fau, S. ; Frenking, G. ; Strauss, S.H. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 9551.
- [136] GAUSSIAN98 (Revision A.9), M. J. Frisch ; G. W. Trucks ; H. B. Schlegel ; G. E. Scuseria ; M. A. Robb ; J. R. Cheeseman ; V. G. Zakrzewski ; J. A. Montgomery, Jr. ; R. E. Stratmann ; J. C. Burant ; S. Dapprich ; J. M. Millam ; A. D. Daniels ; K. N. Kudin ; M. C. Strain ; O. Farkas ; J. Tomasi ; V. Barone ; M. Cossi ; R. Cammi ; B. Mennucci ; C. Pomelli ; C. Adamo ; S. Clifford ; J. Ochterski ; G. A. Petersson ; P. Y. Ayala ; Q. Cui ; K. Morokuma ; D. K. Malick ; A. D. Rabuck ; K. Raghavachari ; J.

- B. Foresman; J. Cioslowski; J. V. Ortiz; A. G. Baboul; B. B. Stefanov; G. Liu; A. Liashenko; P. Piskorz; I. Komaromi; R. Gomperts; R. L. Martin; D. J. Fox; T. Keith; M. A. Al-Laham; C. Y. Peng; A. Nanayakkara; C. Gonzalez; M. Challacombe; P. M. W. Gill; B. G. Johnson; W. Chen; M. W. Wong; J. L. Andres; M. Head-Gordon; E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, **1998**.
- [137] GAUSSIAN03 (Revision A.1), M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; J. A. Montgomery, Jr.; T. Vreven; K. N. Kudin; J. C. Burant; J. M. Millam; S. S. Iyengar; J. Tomasi; V. Barone; B. Mennucci; M. Cossi; G. Scalmani; N. Rega; G. A. Petersson; H. Nakatsuji; M. Hada; M. Ehara; K. Toyota; R. Fukuda; J. Hasegawa; M. Ishida; T. Nakajima; Y. Honda; O. Kitao; H. Nakai; M. Klene; X. Li; J. E. Knox; H. P. Hratchian; J. B. Cross; C. Adamo; J. Jaramillo; R. Gomperts; R. E. Stratmann; O. Yazyev; A. J. Austin; R. Cammi; C. Pomelli; J. W. Ochterski; P. Y. Ayala; K. Morokuma; G. A. Voth; P. Salvador; J. J. Dannenberg; V. G. Zakrzewski; S. Dapprich; A. D. Daniels; M. C. Strain; O. Farkas; D. K. Malick; A. D. Rabuck; K. Raghavachari; J. B. Foresman; J. V. Ortiz; Q. Cui; A. G. Baboul; S. Clifford; J. Cioslowski; B. B. Stefanov; G. Liu; A. Liashenko; P. Piskorz; I. Komaromi; R. L. Martin; D. J. Fox; T. Keith; M. A. Al-Laham; C. Y. Peng; A. Nanayakkara; M. Challacombe; P. M. W. Gill; B. Johnson; W. Chen; M. W. Wong; C. Gonzalez; and J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, **2003**.
- [138] (a)G. te Velde; F.M. Bickelhaupt; S.J.A. van Gisbergen; C. Fonseca Guerra; E.J. Baerends; J.G. Snijders; T. Ziegler *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931. (b)C. Fonseca Guerra; J.G. Snijders; G. te Velde; and E.J. Baerends *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391. (c)ADF2002.03, *SCM*, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>. E.J. Baerends; J.A. Autschbach; A. Bérces; C. Bo; P.M. Boerrigter; L. Cavallo; D.P. Chong; L. Deng; R.M. Dickson; D.E. Ellis; L. Fan; T.H. Fischer; C. Fonseca Guerra; S.J.A. van Gisbergen; J.A. Groeneveld;

- O.V. Gritsenko; M. Grüning; F.E. Harris; P. van den Hoek; H. Jacobsen; G. van Kessel; F. Kootstra; E. van Lenthe; V.P. Osinga; S. Patchkovskii; P.H.T. Philipsen; D. Post; C.C. Pye; W. Ravenek; P. Ros; P.R.T. Schipper; G. Schreckenbach; J.G. Snijders; M. Sola; M. Swart; D. Swerhone; G. te Velde; P. Vernooijs; L. Versluis; O. Visser; E. van Wezenbeek; G. Wiesenekker; S.K. Wolff; T.K. Woo; T. Ziegler.
- [139] Maron, L.; Perrin, L.; Eisenstein, O.; Andersen, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5614.
- [140] (a) Dewar, M. J.S. *Bull. Soc. Chim. France* **1951**, *18*, C79. (b) Chatt, J.; Duncanson, L.A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2929.
- [141] Blyholder, G. *J. Chem. Phys.* **1964**, *68*, 2772.
- [142] Uddin, J.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1683.
- [143] Nyberg, M. *Probing adsorbate-surface chemical bonds using ab initio techniques combined with x-ray spectroscopy* Master's thesis, Stockholm University Sweden, **2000**.
- [144] MOLCAS version 5. Andersson, K.; Barysz, M.; Bernhardsson, A.; Blomberg, M.R.A.; Cooper, D.L.; Fleig, T.; Fülscher, M.P.; de Graaf, C.; Hess, B.A.; Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Neogrády, P.; Olsen, J.; Roos, B.O.; Schimmelpfennig, B.; Schütz, M.; Seijo, L.; Serrano-Andrés, L.; Siegbahn, P.E.M.; Stålring, J.; Thorsteinsson, T.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. **2000**.
- [145] Leadbeater, N. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 35.
- [146] van Gisbergen, S.J.; Groeneveld, J.A.; Rosa, A.; Snijders, J.G.; Baerends, E.J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6835.
- [147] Pierloot, K.; Tsokos, E.; Vanquickenborne, L.G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16545.
- [148] Nooijen, M. *J. Phys. Chem.* **1999**, *111*, 10815.
- [149] Nooijen, M.; Lotrich, V. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 494.

- [150] Nakai, H. ; Ohmori, Y. ; Nakatsuji, H. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8287.
- [151] Kotzian, M. ; Rösch, N. ; Schröder, H. ; Zerner, M.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7687.
- [152] Rakowitz, F. ; Marian, C.M. ; Seijo, L. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10436.
- [153] (a)Wiberg, E. ; Amberger, E. *Hydrides of the elements of main group I-IV*, Elsevier : Amsterdam, **1971**. (b)Marks, T.J. ; Kolb, J.R. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 262.
- [154] (a)Hirota, F. ; Miyata, K. ; Shibata, S. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1989**, *201*, 99. (b)Ahlrichs, R. ; Bär, M.R. ; Häser, M. ; Sattler, E. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 353. (c)Atwood, J.L. ; Butz, K.W. ; Gardiner, M.G. ; Jones, C. ; Koutsantonis, G.A. ; Raston, C.L. ; Robinson, K.D. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3482. (d)Anane, H. ; Jarid, A. ; Boutalib, A. ; Nebot-Gil, I. ; Tomás *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *324*, 156.(e) Durig, J.R. ; Shen, Z. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *397*, 179.
- [155] Haaland, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992.
- [156] van Wüllen, C. *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 1985.
- [157] Nolan, S.P. ; Hoff, C.D. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 365.
- [158] (a)Frenking, G. ; Wichmann, K. ; Fröhlich, N. ; Grobe, J. ; Golla, W. ; Le Van, D. ; Krebs, B. ; Läge, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2921. (b)Frenking, G. ; Wichmann, K. ; Fröhlich, N. ; Loschen, C. ; Lein, M. ; Frunzke, J. ; Rayón, V.M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 55. (c)Loschen, C. ; Voigt, K. ; Frunzke, J. ; Diefenbach, A. ; Diedenhofen, M. ; Frenking, G. *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2002**, *628*, 1294.
- [159] (a)Huttner, G. ; Schelle, S. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 383. (b)Cotton, F.A. ; Darensbourg, D.J. ; Kolthammer, B.W.S. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4440. (c)Lee, K.J. ; Brown, T.L. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 289. (d)Davies, M.S. ; Aroney, M.J. ; Buys, I.E. ; Hambley, T.W. ; Calvert, J.L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 330.
- [160] von Seyerl, J. ; Sigwarth, B. ; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 727.

- [161] von Seyerl, J.; Sigwarth, B.; Schmid, H.-G.; Moh, G.; Frank, A.; Marsili, M.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1392.
- [162] von Seyerl, J.; Sigwarth, B.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1407.
- [163] Jones, R. A.; Whittlesey, B. R. *Organometallics* **1984**, *3*, 469.
- [164] Sigwarth, B.; Weber, U.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3114.
- [165] Huttner, G.; Weber, U.; Sigwarth, B.; Scheidsteger, O.; Lang, H.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.* **19815**, *282*, 332.
- [166] Bartlett, R. A.; Rasika Dias, H. V.; Flynn, K. M.; Hope, H.; Murray, B. D.; Olmstead, M. M.; Power, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5693.
- [167] Strube, A.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 255.
- [168] Bachman, R. E.; Whitmire, K. H. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1542.
- [169] Cherng, J.-J.; Lai, Y.-W.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Ueng, C.-H.; Shieh, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*(6), 1206.
- [170] Shieh, M.; Cherng, J.-J.; Lai, Y.-W.; Ueng, C.-H.; Liu, Y.-H. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*(19), 4522.

Theoretische Untersuchungen an großen Systemen : Modellierung und Bindungsanalyse

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist ein tieferes quantenchemisches Verständnis der Phosphin-Gruppe, um ein EGP für diese Ligandengruppe modellieren zu können. Nach einer allgemeinen Einführung in die Quantenchemie wird die EGP-Methode am Beispiels der Carbonyl-Gruppe, erläutert. Anschließend wird die Möglichkeit untersucht, ob EGPs eingesetzt werden können, um die Grenzregion zwischen der QM- und der MM-Region in einer QM/MM-Hybrid-Methode korrekt zu beschreiben. Zu diesem Zweck werden ONIOM-Rechnungen durchgeführt, bei denen in einer Modellverbindung die SiH_3 -Gruppe durch ein Pseudopotential modelliert wird. Ein zweiter umfangreicher Teil beschäftigt sich mit der Anwendung der EDA (Energy Decomposition Analysis). Nach einer kurzen Beschreibung der Methode wird sie verwendet, um die Gründe für die niedrigere Lewis-Säure-Stärke von BF_3 im Vergleich zu BCl_3 in der Verbindung mit NH_3 aufzuzeigen. Anschließend wird die EDA auf große Systeme, die Phosphor-Liganden enthalten, angewandt. Zunächst werden Donor/Akzeptor-Komplexe der Phosphin-Liganden mit Bor, Aluminium und Übergangsmetallen der Gruppe 6 (Chrom, Molybdän und Wolfram) beschrieben. Im Folgenden wird ein Chrom-Komplex mit Hilfe der EDA untersucht, wobei die Phosphoratome der Stammverbindung durch die höheren Homologen (Arsen, Antimon und Bismut) ausgetauscht wurden. Abschließend wurden alle Ergebnisse nochmals kurz zusammengefasst und ein Ausblick für mögliche, weiterführende Arbeiten gegeben.

Theoretical study of large systems : bonding analysis and modeling

The aim of this Phd work was to get an insight into phosphine groups in order to model them by Effective Group Potentials (EGP). After a concise report of the main approximations and theories of quantum chemistry, the design of a pseudopotential for the carbonyl group is carried out. This particular case helps to explain the EGP method. Following this a preliminary overview of the hybrid methods is shown. Subsequently the possibility of using pseudopotentials to treat the frontier between QM and MM regions working with hybrid methods is investigated. The ONIOM method and the pseudopotential replacing SiH_3 are chosen to carry out the first tests. Next there is an introduction for energy partition analysis. The usefulness of this kind of method in attempting to find out why the trihalide boron compound BF_3 is a weaker Lewis acid than BCl_3 with respect to strong Lewis bases as NH_3 is illustrated. Afterwards the results using energy decompositions on various compounds containing phosphorus is detailed. The amine and phosphine groups in different donor-acceptor complexes (metallic complexes or complexes containing boron and aluminum) are detailed. The final chapter deals with the molecules in which the elements P, As, Sb and Bi of group 15 are bonded to chromium metallic fragments in an unusual way. The conclusion details the original results of this work before revealing possible developments.

Etude théorique de gros systèmes : analyse de liaisons et modélisation

L'objectif de cette thèse était de travailler sur les groupements phosphines afin de modéliser ces groupements par des pseudopotentiels de groupe (EGP).

Après un court exposé des principales théories et approximations de la chimie quantique, nous exposons la méthode des pseudopotentiels de groupe à travers l'exemple de l'extraction d'un pseudopotentiel pour le groupe carbonyle. Dans un deuxième temps, nous rapportons les études et travaux préliminaires à l'utilisation des pseudopotentiels de groupe pour traiter la frontière entre région QM et région MM dans les méthodes hybrides. La méthode ONIOM et un pseudopotentiel de SiH_3 ont été choisis pour réaliser les premiers tests. Ensuite, nous donnons une introduction aux méthodes de partition de l'énergie d'interaction. Cette introduction se base sur un exemple d'utilisation de ces méthodes pour apporter une réponse au problème de l'acidité de Lewis du trihalogénure de bore BF_3 plus faible que celle de BCl_3 par rapport aux bases fortes comme NH_3 . Après cela, nous exposons l'essentiel des résultats de décomposition de l'énergie de différents composés contenant du phosphore. D'abord, nous comparons les groupements amines et phosphines dans divers complexes donneur-accepteur : des complexes de bore et d'aluminium, des complexes des métaux Cr, Mo et W. Enfin, le chapitre 6 traite de molécules au sein desquelles les éléments P, As, Sb et Bi du groupe 15 ont un mode de liaison inhabituel avec plusieurs fragments métalliques de chrome. La conclusion reprend les résultats originaux obtenus avant de présenter les développements futurs.

	Pseudopotentiels de groupe	Modélisation
Mots-clés	Méthodes hybrides	Décomposition de l'énergie
	Acteur/Spectateur	Complexes donneur-accepteur