

**MODÉLISATION DE MÉCANISMES
CATALYTIQUES ET PHOTOPHYSIQUES :
NOUVELLES APPLICATIONS DE
LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE
DE LA DENSITÉ À LA CHIMIE
INORGANIQUE**



M. FRANÇOIS GILARDONI

Préambule

Mes remerciements vont à la Fondation Latsis, à son président et aux membres du jury pour m'avoir décerné le prix 1999. Je suis gré à la famille Latsis de promouvoir et récompenser les jeunes chercheurs. Je suis honoré de pouvoir partager ma passion avec vous.

Avant propos

Modéliser des mécanismes catalytiques et photophysiques par la théorie de la fonctionnelle de la densité, gageure ou prétention ? Peut-être les deux ! La seule certitude est ce fil d'Ariane que l'on appelle synergie qui n'a cessé de me guider tout au long de mes recherches. Le théoricien et l'expérimentateur ne doivent ni se craindre, ni se mépriser, mais s'écouter pour mieux s'entendre.

Introduction

La *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (TFD)* est devenue aujourd'hui un outil de choix pour le chimiste théoricien. Elle appréhende avec succès les propriétés moléculaires et thermochimiques de systèmes bien plus importants et plus complexes que ne le permettent les méthodes *ab-initio* classiques. Voici plus de trente ans, Hohenberg et Kohn démontrent que toutes les propriétés d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminées par sa densité électronique. Formellement, l'énergie apparaît comme une *fonctionnelle* de la densité. Hélas, la fonctionnelle demeure inconnue en vertu de l'impossibilité de calculer un hamiltonien à particules interagissantes. Kohn et Sham (KS) détournent cette difficulté par l'introduction d'un terme dit *d'échange-corrélation*. Il se définit comme la différence d'énergie entre un système à particules non-interagissantes et le système réel. Cette énergie demeure inconnue. La recherche de son expression analytique reste l'un des objectifs essentiels de la recherche fondamentale, puisqu'il s'agit de l'enjeu même de la survie de la TFD moderne.

Photochimie

Le formalisme de la TFD doit être étendu aux états excités pour décrire les processus photochimiques et photophysiques. Les conditions qui

justifient et limitent l'application de la méthode KS aux états excités firent l'objet de nombreuses publications et la recherche dans ce domaine difficile ne fléchit pas. Ces travaux démontrent que la différence d'énergie entre deux configurations électroniques ne peut se calculer qu'au *premier ordre*, et que l'énergie d'éclatement des états qui appartiennent à une même configuration ne peut se déterminer qu'à ces conditions. Le manuscrit n'expose que la méthode de calcul de l'éclatement en multiplets proposée par Ziegler et Daul. Il se limite à la phénoménologie et à la méthodologie des systèmes où le nombre d'électrons est constant et la configuration électronique variable. Quelques exemples illustrent les notions théoriques présentées, parfois abscondes. L'exposé de deux méthodes de calcul de l'énergie des multiplets – les méthodes de *l'état de transition* et ΔSCF – illustrent et terminent le pan théorique de l'ouvrage. Bien que plusieurs études dans ma thèse fussent consacrées au calcul des propriétés photochimiques et photophysiques, seule une application de ces concepts est présentée dans le manuscrit.

Les propriétés électroniques des premiers états excités des ions de métaux de transition coordonnés ou utilisés comme dopants dans des cristaux ioniques, font l'objet d'un intérêt croissant. Certains composés de coordination jouissent de propriétés photochimiques ou photocatalytiques étonnantes. Par exemple, l'ion Cr^{3+} est digne d'intérêt à plus d'un égard. Enclin à la coordination octaédrique, il émet dans le proche infrarouge. En outre, ses composés de coordination ont une riche photochimie avec une pléthore de ligands différents. La photochimie de l'ion Cr^{3+} est exhaustivement rapportée dans la littérature. De nombreuses études spectroscopiques et théoriques ont décrit la transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ de l'ion Cr^{3+} plongé dans des cristaux les plus divers. En complément à la caractérisation de l'état fondamental ${}^4A_{2g}$, nous nous sommes focalisés sur les propriétés photophysiques des premiers états excités 2E_g , ${}^4T_{1g}$ et ${}^4T_{2g}$ des complexes de coordination de l'agrégat CrX_6^{3-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). L'état excité ${}^4T_{2g}$ éveille la curiosité. Il se couple à la fois avec le mode totalement symétrique a_{1g} et avec le mode e_g , enclin à susciter un effet *Jahn-Teller* dynamique. Il entraîne une distorsion tétragonale de la géométrie de cet état excité, équivalente à une *compression axiale* et une *élongation équatoriale*. Nous avons tout d'abord examiné l'influence de la distance métal-ligand sur l'énergie des multiplets. Nous avons ensuite étendu nos investigations à la description de l'ion Cr^{3+} dans les *elphasolites*

$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ et $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$, décrites par un ensemble fini de charges ponctuelles cernant l'agrégat originel.

Cette étude démontre que la TFD peut reproduire les géométries des états excités d-d des métaux de transition coordonnés ou de cristaux dopés. Elle est un outil complémentaire et performant pour l'expérimentateur, car elle révèle des propriétés photophysiques ou photochimiques parfois encore inaccessibles par l'expérience. Elle n'est certes pas la panacée, mais elle permet de raisonnablement prédire, de confirmer ou d'infirmer le comportement de certains matériaux. Ces travaux ont aussi révélé qu'une approximation aussi rudimentaire que celle des charges ponctuelles autorise la modélisation d'un cristal ionique, lorsque certaines conditions sont vérifiées. Nous avons établi que seule la valeur du gradient du potentiel est importante pour déterminer le nombre minimal de charges ponctuelles à utiliser.

Réactivité Chimique

La théorie de la fonctionnelle de la densité permet, par son essence, la conception d'outils accommodés à l'étude de la réactivité d'entités chimiques. Puisque la densité $\rho(\mathbf{r})$ détermine toutes les propriétés électroniques du système dans son état fondamental, il est légitime de soupçonner que sa réactivité chimique se corrèle à la redistribution de $\rho(\mathbf{r})$, lors de perturbations. Ce concept a permis l'essor d'indices de réactivité locaux et globaux. Les principaux sont les fonctions de Fukui $f(\mathbf{r})$ et les fonctions condensées de Fukui f_k . Yang, Parr et Mortier ont démontré que la combinaison de $f(\mathbf{r})$ et f_k permet de cartographier la réactivité chimique moléculaire et d'esquisser les chemins réactionnels. De coutume, les indices f_k sont issus de la population atomique brute, dérivée d'une analyse de population de Mulliken. Cette procédure achoppe sur un protocole d'attribution des charges atomiques inadéquat, et manifeste une instabilité numérique patente corrélée au choix des bases atomiques. Dès lors, il est essentiel d'élaborer une méthodologie qui aboutisse à des valeurs de f_k qui demeurent indépendantes des conditions numériques de calcul. Ces conjectures ont suscité la création d'une nouvelle méthode de calcul de $f(\mathbf{r})$ et f_k . Le manuscrit présente les concepts fondamentaux et essentiels de la procédure et décrit une analyse statistique de l'influence des paramètres numériques. L'étude de la réactivité intrinsèque d'un ensemble de molécules a permis d'éprouver la cohé-

rence, la fiabilité, la précision et les potentialités de l'algorithme que nous avons élaboré. Elle démontre que les fonctions et les indices condensés de Fukui sont des outils de choix pour décrire la réactivité d'un système chimique. Les indices f_k mettent en exergue les sites réactionnels potentiels et les fonctions $f(r)$ suggèrent un chemin réactionnel. A contrario de la méthodologie classique, l'intégration numérique offre des valeurs de f_k qui demeurent indépendantes de la description numérique et physique du système. Cette nouvelle méthode se démarque par sa rapidité, sa stabilité, et sa fiabilité. Elle est désormais un allié performant pour comprendre, décrire et prédire la réactivité chimique contrôlée par des facteurs électroniques. Les recherches consacrées à la réduction catalytique sélective des NO_x par NH_3 sur V_2O_5 ont conforté cette opinion.

Catalyse

Les émissions nocives ne cessent de croître, et les problèmes liés l'environnement se mondialisent plus rapidement que ceux de l'économie. L'accroissement des trafics aérien et automobile, l'explosion des besoins énergétiques industriels et domestiques, propulsent des tonnes d'oxydes d'azote (NO_x) dans l'atmosphère. Le palliatif est la *réaction catalytique sélective* (SCR) des NO_x par NH_3 sur des oxydes de vanadium, étudiée et industrialisée depuis fort longtemps. La caractérisation des surfaces catalytiques est difficile, parfois impossible, malgré des techniques expérimentales pointues. Chaque étude alimente la controverse, car ni le mécanisme réactionnel, ni la nature des sites actifs ne font l'unanimité au sein de la communauté scientifique. Le corollaire est une dialectique absconse. Certains proposent un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood qui implique l'adsorption simultanée de NH_3 et NO/NO_2 sur la surface catalytique (*site acide de Lewis*). D'autres allèguent une réaction de type Eley-Rideal; cela signifie que seule l'une des deux espèces s'adsorbe sur le catalyseur (*site acide de Brønsted*). Comme les techniques expérimentales modernes ne parviennent pas à révéler de manière univoque l'identité du mécanisme de la SCR, nous avons eu l'ambitieux dessein d'apaiser, sinon d'éteindre, ce feu de polémiques. Pour ce faire, nous avons orienté nos recherches sur le mécanisme de réduction de NO en N_2 , puis sur celui de NO_2 qui représente moins de dix pour-cent des émissions de NO_x .

Élucider la nature intime de la matière par l'exploration d'une propriété investiguée par les expérimentateurs est un rare privilège et un atout essentiel pour le chimiste théoricien. La confrontation des résultats enfantés par deux méthodologies antagonistes, mais complémentaires que sont l'expérience et la théorie, exacerbe la validité et la limitation des modèles de calculs. La stratégie idéale consiste à modéliser les propriétés des matériaux au moyen de codes périodiques *ab-initio*, souvent très lourds et gourmands en ressources. L'alternative est le recours à des modèles semi-empiriques périodiques ou quantiques pour lesquels seul un domaine restreint de la surface catalytique est considérée. Cette dernière description, retenue pour nos recherches, aboutit à la méthodologie dite du *cluster* ou de *l'agrégat*. Elle n'a de sens que si un système de taille réduite peut reproduire les propriétés locales d'un système infini.

Nos investigations révèlent que NH_3 s'adsorbe comme $\text{NH}_4^+_{(\text{ads})}$ sur un site *acide de Brønsted*. Le processus se poursuit par la réaction entre $\text{NH}_4^+_{(\text{ads})}$ et NO ou NO_2 . Elle se termine par la formation de $\text{V}^{4+}\text{-OH}$, et des adduits NH_2NO (NO) et trans-H(O)NN(O)H qui se décomposent en N_2 , N_2O , et H_2O . Ceux-ci ont une composition qui s'accorde avec les expériences de marquage isotopique. L'entité $\text{V}^{4+}\text{-OH}$ produite se réoxyde en $\text{V}^{5+}=\text{O}$ pour clore le cycle catalytique. Nos calculs suggèrent un mécanisme du type Eley-Rideal pour la réduction catalytique sélective de NO et NO_2 sur V_2O_5 , par NH_3 .

Conclusion

La légende prétend que le physicien Paul Dirac avait annoncé, au début du siècle, la fin de la chimie. Sa prédiction a, semble-t-il, fait long feu. Le prix Nobel de chimie 1998 a récompensé Walter Kohn et John A. Pople pour leurs méthodes numériques d'étude des propriétés moléculaires et des processus chimiques. Voici trois décennies que leurs recherches, joints aux efforts de milliers d'équipes à travers le monde, affirment la position de la chimie théorique moderne. Elle est désormais un outil incontournable et essentiel à la science contemporaine. L'accroissement des performances et la diminution du coût des ordinateurs modernes permet régulièrement de croître la taille et la complexité étudiés. Les chercheurs du futur modéliseront sans doute des protéines ou des matériaux nouveaux par des modèles de calcul très fins, au bénéfice, je l'espère, du bien-être l'Humanité. Demain, serons-nous sans

doute tous passionnés, fascinés et émerveillés par les progrès de la chimie. Comme le Petit Prince, nous dirons alors: *dessines-moi une molécule!*

Remerciements

Ces recherches ont été réalisées au sein du Département de Chimie Physique de l'Université de Genève, dirigé par Monsieur le Professeur Jacques Weber.

Je lui exprime ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son département, pour la confiance et le soutien qu'il m'a accordé. Sa bienveillance, son enthousiasme et ses qualités humaines ont largement contribué à l'aboutissement de mes recherches. Je le remercie de m'avoir laissé vivre ma passion.

J'exprime ma sincère gratitude au Professeur Alfons Baiker de l'École Polytechnique Fédérale de Zürich (ETHZ), au Professeur Claude A. Daul de l'Université de Fribourg, au Professeur Andréas Hauser de l'Université de Genève et au Professeur Henry Chermette de l'Université Claude Bernard Lyon I pour leur disponibilité. Je remercie le Docteur Thomas R. Ward pour m'avoir impliqué dans ses fantastiques projets de recherche. Merci au Docteur Luca Campana, au Docteur Martin Grigorov, au Docteur Pierre-Yves Morgantini et au Docteur Tomasz A. Wesolowski pour avoir facilité et animé la réalisation de ces recherches. Je désire remercier mon ami, Pascal Boulet, pour son approche professionnelle et pertinente de la chimie.

Merci à Pascaline, mon amie, pour sa patience et sa compréhension.

Pour conclure, je désire rendre hommage à mes parents pour leur Amour, leur Tendresse et leur Dévotion de toujours. Je leur dédie ce prix.