

M. E. Alikhani B. Madebène
S. M. O. Souvi F. Allouti
N. Berkaine B. Kiani

Modélisation

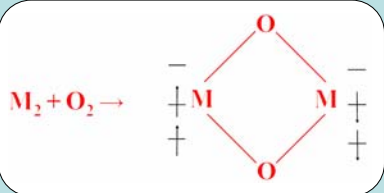
L. Manceron B. Tremblay
D. Danset
E. Klécha

Développement méthodologique

La présence de couches de valence *d* incomplètes pouvant entraîner :

- de multiples états excités de basse énergie.
- la présence d'électrons de spins opposés non appariés.

- Les approches théoriques usuelles, monodéterminantes, sont incapables de décrire correctement ces systèmes.
- Les méthodes multiréférences sont encore trop coûteuses pour envisager une ouverture vers l'étude de réactions impliquant des ligands ou des réactifs supplémentaires ou de tailles plus importantes.



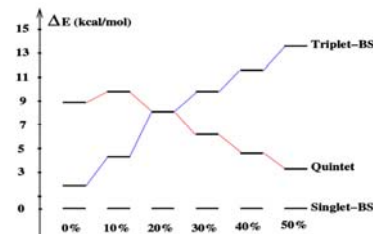
Mise en place d'une méthodologie permettant l'étude de ces réactions à moindre coût, basées sur des fonctionnelles hybrides, qui a conduit à une compréhension des mécanismes mis en jeu lors des réactions en accord avec les résultats expérimentaux.

Unrestricted DFT : Broken Symmetry

Plusieurs précautions se sont avérées nécessaires pour l'utilisation de cette approche :

- ajustement de la fraction d'échange dans la fonctionnelle hybride utilisée.
- l'effet de base s'est avéré peu significatif.
- utilisation de pseudopotentiels (effet relativiste sur Cu).

Evolution des niveaux d'énergie en fonction de la part d'échange dans la fonctionnelle hybride

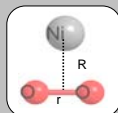


Surfaces de potentiel et chemins réactionnels dans les formations d'oxydes moléculaires des métaux de transition

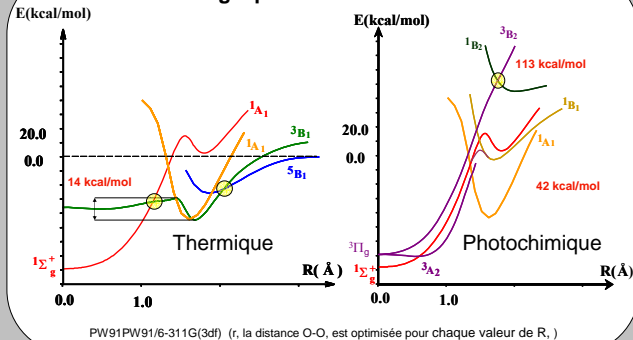
Etude de la réactivité du nickel en présence de dioxygène:

Formation du superoxyde (ONiO < 90°) ou dioxyde (ONiO > 90°)?

- Mise en évidence de l'importance du chemin réactionnel suivi.
- Explication des processus photochimiques conduisant à l'insertion du métal dans le dioxygène.



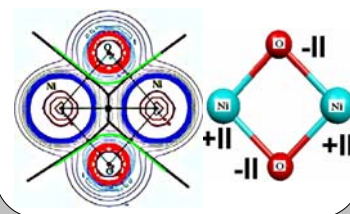
Surfaces d'énergie potentielle et chemin réactionnel:



Nature du dioxyde de dinickel ?

- Structure D_{2h}, état fondamental antiferromagnétique 1A_g.
- Pas de liaison chimique au sens topologique ou orbitalaire du terme entre les deux centres métalliques.
- Présence de quatre liaisons M-O fortement polarisées.
- Charge formelle de degré +II sur les métaux et -II sur les oxygènes.

Analyse AIM de Ni₂O₂



Projets:

La méthodologie mise en place ayant montré sa capacité à décrire le système Ni₂O₂, nous allons:

- Compléter l'étude systématique des systèmes de types M₂O₂.
- Poursuivre sur des dimères métalliques hétérogènes MM'O₂.
- Analyser la réactivité des dimères métalliques oxydés en présence d'un ligand modèle supplémentaire.

