

UNIVERSITÉ

LOUIS

PASTEUR



THESE
Présentée par
ALI KACHMAR



Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

Domaine : **Chimie Physique**

Etude par la théorie de la fonctionnelle de la densité et par la dynamique moléculaire Car-Parrinello des mécanismes de synthèse et d'isomérisation de nanomatériaux à base de polyoxométallates fonctionnalisés.

Soutenue le 27 Novembre 2008 devant la commission d'examen :

M. Abdou Boucekkine

M. Jürg Hutter

M. Alexandre Varnek

M. Marc Bénard

Mme. Marie Madeleine Rohmer

M. Carlo Massobrio

M. Sébastien Floquet

Professeur-Rennes

Professeur-Zurich

Professeur-Strasbourg

Directeur de thèse-Strasbourg

Directrice de thèse-Strasbourg

Directeur de thèse-Strasbourg

Maitre de conférences-Versailles

Remerciements

Mes premiers remerciements ne peuvent s'adresser qu'à Marc Bénard, Marie Madeleine Rohmer et Carlo Massobrio, mes directeurs de thèse. Je voudrais leur remercier pour avoir su guider attentivement mes premiers pas de physicien. Il me faut aussi saluer la patience et la disponibilité dont ils ont fait épreuve à mon égard, j'ai beaucoup apprécié leur accueil et leur compétence.

Cette thèse a été réalisée au sein de laboratoire de Chimie Quantique (UMR 7177, Institut de Chimie) et à l'Institut de Physique et Chimie de matériaux de Strasbourg. Je remercie tous les personnels qui m'ont permis, de près ou de loin, de mener à bien ce travail dans d'excellentes conditions matérielles et humaines, et je cite en particulier M. Alain Dedieu et Chantal Daniel pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Marc, par sa clairvoyance, a toujours su m'éclairer, m'évitant ainsi de me perdre en chemin. Mais ce sont avant tout sa rigueur scientifique et son sens physique qui m'ont impressionné et j'espère un jour pouvoir égaler de telles qualités.

Je remercie chaleureusement Marie Madeleine Rohmer qui m'a accompagné de ses conseils et encouragements au cours de cette thèse, et dont sa confiance et son enthousiasme ont été, pour moi, un moteur.

Mes plus sincères remerciements vont également à Carlo Massobrio, qui, en agissant à titre de co-encadrant, a fortement enrichi ma formation. Ses conseils et ses commentaires m'ont permis de bien orienter mon travail.

Je tiens aussi à remercier sincèrement chacun des membres de mon jury de thèse. Merci à Abedou Boucekkine de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury. Jürg Hutter et Alexandre Varnek m'ont fait le plaisir d'accepter d'être les rapporteurs de ma thèse. Je leur suis reconnaissant d'avoir porté de l'intérêt à mon travail et d'avoir étudié mon manuscrit avec attention.

Je remercie infiniment Sylvie Fersing, Romaric David, Lyliane Padel, pour leurs aides techniques précieuses.

Il me faut saluer toute l'équipe de l'institut Lavoisier de Versailles : Sébastien Floquet, Emmanuel Cadot et Jean-François Lemonnier, avec qui j'ai collaboré ce qui m'a fait un moteur pour la progression de mon travail.

Je suis également extrêmement reconnaissant envers Mauro Boero pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté au cours de cette thèse.

Sans oublier le professeur Rodolfo Jalabert, responsable du DEA de physique de la matière condensée nanostructures et Matière Molle, je le remercie vivement pour m'avoir aidé et à m'orienter pour mon projet de thèse.

Il me faut aussi saluer toute l'équipe du laboratoire de Chimie Quantique de Strasbourg qui a rendu mon quotidien très agréable à vivre me laissant avec de nombreux très bons souvenirs. Je voudrais aussi bien remercier mes collègues : Xavier Lopez, Radovan Bast, Andre Severo Pereira Gomes, David Ambrosek, F-P Notter, Alexandre Haegy, Sébastien Dubillard.

Le soutien de mes proches a été essentiel et je suis fier aujourd'hui de leur montrer que leur aide m'a permis d'accomplir mes projets avec succès.

Mes dernières pensées se tournent vers mes parents, mes sœurs et frères, merci du fond du cœur, merci d'avoir toujours cru en moi.

Table des Matières

Introduction	7
Références	13
1 Les méthodes de calcul utilisées	16
1.1 Le cadre méthodologique Hartree-Fock.....	16
1.2 L'approche de la Fonctionnelle de la Densité.....	17
1.2.1 Principes généraux	17
1.2.2 Approche utilisée pour le calcul des espèces libres en phase gazeuse.....	19
1.3 Les méthodes de solvation	19
1.4 Principes des calculs de Mécanique Moléculaire (MM).....	21
1.5 Références	23
2 Les complexes hôte-invité à 12 atomes de molybdène encapsulés par des ligands dicarboxylates aliphatiques	25
2.1 Introduction	25
2.2 Ligands dicarboxylates aliphatiques	27
2.2.1 Définition de l'énergie de formation du complexe et problème de l'énergie de liaison des molécules d'eau encapsulées.....	27
2.2.2 Définition de l'énergie d'ajustement structural des fragments	31
2.2.3 Approche semi-empirique des minima locaux des dicarboxylates aliphatiques.....	32
2.3 Conclusion.....	36
2.4 Références	38
2.5 Publication.....	39
3 Les roues oxothiomolybdates assemblées autour de polycarboxylates à structure rigide	40
3.1 Introduction	40
3.2 Modélisation DFT : les composantes énergétiques calculées	45
3.3 Résultats et discussion.....	48
3.3.1 Les complexes octomolybdates.....	48
3.3.2 Les complexes dodécamolybdates encapsulant des ligands rigides.....	50
3.3.3 Influence des molécules d'eau encapsulées : l'exemple de $[\text{Mo}_{12}\text{-TMT}]^{2-}$	51
3.3.4 Hydratation des autres complexes à ligands rigides et bilan.....	53
3.4 Conclusion.....	56
3.5 Publication.....	58
4 Modélisation de transferts protoniques dans les roues oxothiomolybdates Mo_8	59
4.1 Introduction	59
4.2 Détermination des sites de protonation de $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$	60
4.3 Les roues oxothiomolybdiques à basse nucléarité, récepteurs cationiques en milieu basique : Modélisation du complexe dianionique $\text{Cs}_2[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})]$	63
4.4 Les dianions $[\text{Mo}_8]^{2-}$, $[\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ et $[\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	64
4.5 Les modèles $\text{Cs}_2[\text{Mo}_8]$, $\text{Cs}_2[\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})]$ et $\text{Cs}_2[\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$	68

4.6	Références	71
4.7	Publications	73
5	Modélisation quantique d'un macrocycle à 16 atomes métalliques auto-assemblé autour de deux molécules de phénylène-di-acétate	74
5.1	Introduction	74
5.2	Modèles du comportement dynamique de $[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$ en solution.....	76
5.2.1	$[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$: Structure cristalline et spectroscopie RMN en solution	76
5.2.2	Les fragments.....	79
5.2.2.1	Le cycle $[\text{Mo}_{16}]$	79
5.2.2.2	Le dianion PDA^{2-}	81
5.2.2.3	Les clusters d'eau $(\text{H}_2\text{O})_2$ et $(\text{H}_2\text{O})_4$	82
5.3	Résultats et discussion.....	82
5.4	Conclusion.....	89
5.5	Références	89
6	Dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD)	90
6.1	Quelques avancées apportées par la dynamique moléculaire Car-Parrinello dans l'étude des propriétés physico-chimiques de systèmes métalliques.....	90
6.1.1	Transfert de protons et interaction Ti-H ₂ O dans des cristaux de zéolites	90
6.1.2	Catalyse hétérogène sur des surfaces activées	91
6.1.3	Comparaison énergétique et structurale de formes isomères ^[5]	91
6.1.4	Agrégats de soufre : travaux antérieurs et calibration de nos paramètres de calcul.....	91
6.1.5	Dynamique des agrégats : nanotubes de carbone, sodium, métaux relativistes.....	93
6.1.6	Complexes moléculaires et réactivité dans le cadre d'une approche QM/MM de la dynamique Car-Parrinello.....	94
6.1.7	Comportement dynamique de la couche d'hydratation de Pb^{2+} , des vanadates et des polyoxométallates	95
6.1.8	Porphyrines métalliques et systèmes analogues.....	97
6.1.9	Références	98
6.2	Cadre méthodologique	100
6.2.1	Pseudopotentiels.....	101
6.2.1.1	Pseudopotentiels séparables ou à norme conservée « <i>Kleinman-Bylander</i> » ou « <i>Gauss-Hermit</i> »	102
6.3	Détermination des structures d'équilibre	104
6.3.1	Schéma de principe	104
6.3.2	Détermination de l'état fondamental électronique.....	104
6.4	Dynamique Moléculaire ab initio.....	105
6.4.1	Minimisation numérique : La technique des Gradients Conjugués avec préconditionnement. ^[15]	106
6.4.2	Principes et hypothèses	107
6.4.3	Lagrangien et équations du mouvement.....	109
6.4.4	Contrôle de l'adiabaticité	111
6.4.5	Minimisation électronique et coefficients dynamiques.....	113
6.4.6	Evolution des variables dynamiques : algorithme de Verlet.....	115
6.4.7	Calcul des forces et Théorème de Hellmann-Feynman	117
6.5	Références	120

6.6	Étude par simulation dynamique CPMD du comportement de dicarboxylates à chaîne saturée (C ₆ , C ₇ , C ₈) complexés dans un cycle [Mo ₁₂]	122
6.6.1	Validation des paramètres de calcul	122
6.6.2	Validation des pseudopotentiels	123
6.6.3	Méthode de Hockney	124
6.6.4	Energie de coupure et taille de la cellule	124
6.7	[Mo ₁₂ -(CH ₂) _n -(COO) ₂] ²⁻ : Confirmation des structures d'équilibre obtenues par optimisation statique	126
6.7.1	Paramètres de calcul	127
6.7.2	Optimisation de l'état fondamental de [Mo ₁₂ -OOC-(CH ₂) _n -COO] ²⁻ (n = 4-6) en dynamique amortie	128
6.7.3	Dynamique moléculaire à température finie	130
6.8	Analyse des trois complexes observés : [Mo ₁₂ -Sub] ²⁻ , [Mo ₁₂ -Pim] ²⁻ , [Mo ₁₂ -Adip] ²⁻	133
6.9	Conclusion	139
6.10	Références	140
Conclusion		141
Annexes		144
Annexe 1		145
Annexe 2		149
Annexe 3		156
Annexe 4		170
Annexe 5		178

Introduction

Les polyoxométallates (POMs), ou polyoxoanions, sont des clusters anioniques inorganiques formés à partir de solutions d'ions de métaux de transition des colonnes 5 et 6 dans un état d'oxydation élevé correspondant le plus souvent à une configuration électronique d^0 (typiquement V^V , Nb^V , W^{VI} , Mo^{VI}) et de ligands oxo. Certaines familles de complexes peuvent également incorporer un ou plusieurs hétéroatomes, comme dans le cas des structures dites de Keggin, de formule $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($X = Si, Ge, P, As, S, Se, T$; $M = W, Mo, n = 2-4$). La variété des structures, induite par les conditions de la synthèse hydrothermale, le nombre élevé des combinaisons résultant des permutations du métal M ou, le cas échéant, des hétéroatomes, la possibilité de contrôler et de juxtaposer dans un matériau moléculaire des propriétés physico-chimiques variées (solubilité, optique non-linéaire, magnétisme) par la modulation des contre-ions, ont fait de ces complexes un champ d'investigation de plus en plus étudié et sans cesse renouvelé.^[1,2] D'autre part, la propriété que présentent la plupart de ces complexes de supporter plusieurs étapes de réduction réversibles sans modification structurale notable leur confère un rôle de réservoir d'électrons et d'agent catalytique actif dans les processus d'oxydo-réduction. Dans les années 1990, les synthèses effectuées dans le groupe de A. Müller ont montré que la condensation des synthons élémentaires d'oxydes métalliques pouvait s'effectuer par effet template autour d'un précurseur, éventuellement anionique, et aboutir à des complexes d'encapsulation supramoléculaires bi- ou tridimensionnels susceptibles de présenter des propriétés de symétrie et de topologie remarquables.^[3] D'autre part, l'exploration de la réactivité des POMs et la possibilité de générer in situ ou de stabiliser des structures ouvertes mono- ou polyvacantes ouvre la voie à la fonctionnalisation de ces clusters d'oxydes métalliques et à la substitution d'une ou plusieurs entités $M=O$ ($M = Mo, W$) par des groupes fonctionnels inorganiques faisant intervenir une grande variété de métaux de transition.^[4] Enfin, la maîtrise des conditions hydrothermales permet de réaliser des architectures complexes issues de la concaténation de fragments préformés à l'aide de ponts inorganiques ou d'entités fonctionnelles à l'origine de propriétés nouvelles.^[4-6] Les applications chimiques se concentrent sur la catalyse de types variés de réactions impliquant des mécanismes d'oxydo-réduction ou faisant intervenir, selon la nature de l'environnement, les propriétés de « super-acides » ou, au contraire, de base de Lewis des polyoxoanions.^[7] D'autre part, les POMs représentent également une classe d'agrégats recherchée pour la synthèse de matériaux organiques/inorganiques possédant ou

combinant des propriétés de porosité,^[8] de conduction,^[9] de magnétisme,^[10] et des possibilités d'applications dans les domaines de la nanoélectronique.^[11] Ils sont déjà couramment utilisés pour l'auto-assemblage de films monocouches d'oxydes métalliques,^[12] dans le domaine biomédical^[13] et la cristallographie des protéines,^[14] et même en remplacement des dérivés chlorés pour le blanchiment de la pâte à papier.^[15] Enfin, l'origine électronique de ces propriétés a fait l'objet d'une série d'analyses théoriques basées sur des calculs DFT, et réalisées pour l'essentiel par le groupe de J.-M. Poble.^[16]

Depuis une dizaine d'années, le groupe de F. Sécheresse et E. Cadot à l'Université de Versailles, après avoir établi une procédure pour générer le synthon $[M_2O_2S_2(H_2O)_6]^{2+}$ ($M = Mo^V, W^V$) au moyen d'une oxydation sélective par l'iode des ligands $(S_n)^{2-}$ de $[(S_n)MoOS_2MoO(S_n)]^{2-}$ ($n = 2$ ou 4) en milieu aqueux ou en solution DMF,^[17,18] a utilisé ce fragment thiométallique dans des réactions d'addition sur des isomères γ -Keggin divacants $[SiW_{10}O_{36}]^{8-}$. Ces réactions ont permis de caractériser deux oxothiopolyanions de structure γ -Keggin dans lesquels la paire d'électrons métalliques du synthon reste confinée dans la liaison M^V-M^V ^[19] alors que ces électrons se délocalisent sur l'ensemble de la cage dans la forme doublement réduite $\gamma-[SiW_{12}O_{40}]^{6-}$ du complexe d'origine.^[20,21] Des réactions d'addition sur d'autres types de complexes lacunaires, de type Keggin ou Dawson, ont conduit à des dimères ou des tétramères du fragment d'origine pontés par 2, 3, ou 4 fragments $[M_2O_2S_2]^{2+}$.^[19c,22]

Le synthon $[Mo_2O_4]^{2+}$ a été largement utilisé pour assembler des phosphates et des polyphosphates dans des architectures cycliques éventuellement polymérisables au moyen de connections assurées par des ligands exogènes.^[18,23] Les propriétés de coordination spécifiques à la présence d'un double pont sulfido dans le fragment $[Mo_2O_2S_2(H_2O)_6]^{2+}$ ont permis de développer une chimie supramoléculaire nouvelle basée sur la condensation cyclique d'un nombre n de dimères $O=Mo-(\mu-S)_2-Mo=O$ connectés par des doubles ponts hydroxo, le processus et la valeur de n étant orientés par la présence d'un template anionique finalement encapsulé dans le cycle neutre $[Mo_2O_2S_2(OH)_2]_n$. Ce mécanisme de synthèse rappelle celui des complexes polyanioniques sphériques « électroniquement inverses » de A. Müller,^[3] formés par effet template à partir d'un anion ainsi placé en position favorable du point de vue électrostatique du fait de la courbure de l'enveloppe.^[16a] L'archétype de cette nouvelle famille de complexes « host-guest » cyclique reste toutefois une structure cristalline neutre, $[Mo_{12}O_{12}S_{12}(OH)_{12}(H_2O)_6]$, dans laquelle le squelette cyclique $[Mo_2O_2S_2(OH)_2]_6$ délimite une cavité de diamètre proche de 11 Å occupée par six molécules d'eau.^[17c] Cette

structure, dans laquelle la position des protons n'est pas définie par la diffraction X, pose le problème de la conformation des molécules d'eau, du réseau des liaisons hydrogène qu'ils définissent avec la roue inorganique, ainsi qu'avec les molécules d'eau externes au complexe mais présentes dans son environnement cristallin immédiat, et de leur rôle dans la stabilisation spécifique d'un hexamère, de préférence à tout autre polymère cyclique.

Ces molécules d'eau se révèlent en effet suffisamment bien incorporées à la structure du complexe pour que les atomes d'oxygène figurent à distance de coordination des centres métalliques, et suffisamment labiles pour être aisément déplacées par l'addition de polycarboxylates, et ouvrir ainsi la voie à la synthèse de complexes d'inclusion de formes et de tailles variables en fonction de l'anion encapsulé.^[18,24] La symétrie du cycle inorganique est abaissée de D_{nh} ($n = 5, 6$) dans les complexes n -hydratés à D_{2h} dans la plupart des complexes formés autour d'un dicarboxylate. Cette déformation elliptique représente une première illustration de l'adaptation structurale du cycle inorganique à la forme de la molécule template, qui peut éventuellement montrer une déformation en retour, pour peu qu'elle soit suffisamment flexible. A contrario, l'encapsulation du trimésate ou 1,3,5 methylcarboxylatobenzène, de symétrie D_{3h} , n'entraîne pas de déformation sensible du cycle $[Mo_{12}]$ avec lequel il forme un complexe particulièrement stable.^[25,26] Toutefois, la conséquence la plus spectaculaire de l'influence du template sur la structure du complexe se situe au niveau de la nucléarité du cycle inorganique, c'est-à-dire du nombre n de synthons $[Mo_2O_2S_2(H_2O)_6]^{2+}$ auto-assemblés pour former l'enveloppe externe du complexe host-guest. La valeur de n est en premier lieu fonction de la taille du carboxylate, passant de 4 avec l'oxalate $[OOC-COO]^{2-}$ ou le malonate $[OOC-CH_2-COO]^{2-}$, à 5 avec le glutarate $[OOC-(CH_2)_3-COO]^{2-}$, et à 6 avec les dicarboxylates à chaîne saturée comportant 4 à 6 groupements méthylènes.^[18] La valeur de n peut encore s'accroître à 8 lorsque deux ligands dicarboxylates peuvent être insérés dans la cavité sans gêne stérique insurmontable.^[27] On peut supposer que la coordination de ces deux ligands apporte au complexe une stabilisation suffisante pour compenser le coût en termes d'énergie libre que l'on peut logiquement associer à la condensation des précurseurs cationiques, dans la mesure où celle-ci ne s'effectue pas de façon spontanée.

Au-delà de l'intérêt conceptuel que représentent les agrégats cycliques en tant que modèles moléculaires des systèmes infinis unidimensionnels, ils offrent la possibilité pratique de concentrer à l'intérieur de la molécule isolée la propriété ou l'ensemble des propriétés que

l'on souhaite obtenir à l'échelle macroscopique. Cette approche « bottom-up »^[28] a reçu un succès remarquable dans le domaine des aimants moléculaires. Dans les domaines de la catalyse et de la biochimie, et plus généralement de la chimie supramoléculaire, la présence de cavités moléculaires nanométriques et le contrôle des conditions de fixation et de libération de molécules « invitées » ouvre la voie à des applications spécifiques. Dans les complexes qui constituent l'objet de cette étude, la présence dans une même entité moléculaire de fragments organiques et inorganiques, hydrophobes et hydrophiles, tous accessibles du fait de la structure moléculaire bidimensionnelle, offre des potentialités originales.

Des nombreuses questions subsistent néanmoins. Elle portent sur les mécanismes de formation de ces cycles oxothiomolybdiques, les processus thermodynamiques gouvernant l'auto-assemblage des complexes et la labilité des ligands carboxylates en solution,^[27,29] l'origine de l'échelle des stabilités relatives mesurées par la mise en concurrence des candidats « guests » dans une série de complexes $[Mo_{12}\text{-guest}]$,^[26] les facteurs susceptibles de limiter, ou d'accroître la taille des cycles inorganiques, le rôle des solvants, polaires ou non polaires et plus spécifiquement des molécules d'eau intimement liées aux complexes dans la plupart des structures cristallines, et enfin la nature des évolutions dynamiques en solution mises en évidence par l'évolution en fonction de la température des spectres RMN du proton.^[26,27,29,30]

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse. Les méthodes de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) permettent, au terme d'un double processus d'optimisation de la distribution de la densité électronique basé sur le critère variationnel d'une part, et de la géométrie moléculaire d'autre part, de reproduire avec une bonne précision la géométrie optimale du complexe, éventuellement celle de ses fragments, et d'analyser de façon qualitative et quantitative les interactions à l'origine de la stabilité du système, et le coût énergétique de l'adaptation structurale mutuelle entre les fragments. Ce processus peut être effectué soit sur une molécule isolée, soit sur cette même molécule immergée dans un solvant dont le caractère polaire ou non polaire sera spécifié par la valeur de la constante diélectrique qui lui est associée. Une comparaison entre les deux modèles permet donc d'évaluer l'influence du solvant. Enfin la méthode de la Dynamique Moléculaire Car-Parrinello (CPMD) ouvre la voie – au prix d'un effort calculatoire assez considérable – à la simulation sur des bases quantiques du mouvement des atomes dans la molécule sur une période de quelques picosecondes, et dans des conditions thermodynamiques données.

L'exposé de mes travaux comportera donc deux parties. La première partie divisée en 5 chapitres, sera consacrée à la modélisation par l'approche DFT de divers complexes comportant une enveloppe inorganique de type oxothiomolybdate $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{OH})_2]_n$ ($n = 4, 6, 8$) et encapsulant un ou deux anions carboxylates et/ou une ou plusieurs molécules d'eau. Le cadre méthodologique Hartree-Fock, dans lequel s'insère l'approche DFT, et les spécificités liées à l'introduction de la « fonctionnelle d'échange-corrélation » qui distinguent cette méthode monodéterminante de l'approximation *ab initio* non corrélée proposée par Roothaan et par Hall^[31] seront brièvement rappelés dans le premier chapitre, complété par une présentation de la méthode utilisée pour modéliser la présence du solvant.

Les chapitres suivants seront consacrés aux applications, séparées en fonction du type de problème abordé. Ainsi, le chapitre 2 sera centré sur une comparaison entre trois complexes de type $[\text{Mo}_{12}\text{-Aliph}]^{2-}$ où $[\text{Mo}_{12}]$ représente l'enveloppe inorganique $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{OH})_2]_6$ et Aliph^{2-} un dicarboxylate à chaîne saturée longue et flexible comportant de 4 à 6 carbones méthyléniques. Le calcul DFT permettra de comparer leur stabilité relative et les facteurs qui l'influencent, en particulier le coût énergétique du repliement de la chaîne carbonée du carboxylate. La question de l'occurrence de changements conformationnels de cette chaîne carbonée sans décomposition du complexe sera abordée, dans la limite des possibilités d'investigation dans un cadre non dynamique.

Le chapitre 3 aborde les complexes de même type organisés autour de carboxylates à structure rendue rigide par une conjugaison polyénique ou aromatique. L'absence de toute possibilité d'adaptation structurale du « guest » entraîne-t-elle dans ce cas une stabilité supérieure du complexe ? Comment le processus de concaténation des dimères molybdates s'adapte-t-il à l'extension spatiale du template ? Quel est le rôle des molécules d'eau qui apparaissent souvent à l'intérieur de la cavité dans la structure cristalline et semblent jouer un rôle majeur dans les processus dynamiques mis en évidence en solution ?

Le chapitre 4 aborde un mécanisme de réactivité biomimétique : la mise au point d'hydrogénases de synthèse, des complexes susceptibles de catalyser dans des conditions douces la rupture et la formation de la liaison H-H. La plupart des études effectuées dans ce domaine privilégient des modèles de complexes reproduisant au mieux la structure du site actif des hydrogénases « nickel-fer » ou « fer seul ».^[32] Or, des études de voltamétrie cyclique et de coulométrie ont mis en évidence une activité électrocatalytique importante des architectures dérivées de la condensation de $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$, et en particulier de $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ aboutissant à la production de dihydrogène. Notre travail a consisté

à proposer un mécanisme pour la protonation du complexe, que l'on suppose être la première étape du processus de production de H₂. Toujours en ce qui concerne les complexes octamolybdates, le chapitre 4 aborde les problèmes structuraux posés par la déprotonation de deux molécules d'eau en milieu basique, conduisant au complexe [Cs₂Mo₈O₈S₈(OH)₁₀(H₂O)]·33H₂O.

L'un des défis posés au chimiste de synthèse par les processus d'auto-assemblage concerne la connaissance des mécanismes mis en jeu en vue d'aboutir au contrôle des structures et des propriétés. Dans le cas particulier des complexes lacunaires, le contrôle du diamètre de la cavité, et donc du nombre n d'unités concaténées représente un objectif prioritaire. La croissance de n peut paraître liée à celle de la taille du template, et cependant les macrocycles les plus larges caractérisés à ce jour et correspondant à n = 8 sont bâtis autour de dicarboxylates de taille moyenne, mais encapsulés par paires dans une même enveloppe inorganique. Dans le chapitre 5, nous examinerons la structure du complexe [Mo₁₆(PDA)₂]⁴⁻ (PDA²⁻ = phénylène diacétate) et proposerons un chemin réactionnel permettant d'interpréter le comportement dynamique de ce complexe en solution, mis en évidence par la spectroscopie RMN.

Enfin, la deuxième partie, regroupée dans le chapitre 6, comporte une présentation relativement détaillée de la dynamique Car-Parrinello, tant en ce qui concerne le cadre méthodologique et le choix des paramètres de calcul, que le rappel de quelques-unes des avancées obtenues depuis une quinzaine d'années, tout particulièrement dans le domaine des complexes et agrégats métalliques. Nous détaillerons les étapes de validation des pseudopotentiels utilisés pour le soufre et le molybdène ainsi que des paramètres de calcul. Enfin, nous discuterons la procédure suivie pour la simulation dynamique des trois complexes dodécamolybdates encapsulant des dicarboxylates à chaîne carbonée flexible [Mo₁₂-OOC-(CH₂)_n-COO]²⁻ (n = 4-6), déjà étudiés dans le chapitre 2. Les résultats obtenus, et tout particulièrement les configurations transitoires remarquées au cours de la simulation et stabilisées par la dynamique amortie, feront l'objet d'une analyse détaillée et d'un retour vers la méthodologie DFT classique, aux fins d'optimisation et de comparaison avec les structures observées.

Références

- [1] « *Polyoxometalates : From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* », M. T. Pope, A. Müller, Eds.; Kluwer, Dordrecht (Pays-Bas), **1994**.
- [2] « *Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-Assembly to Applications* », M. T. Pope, A. Müller, Eds.; Kluwer, Dordrecht (Pays-Bas), **2001**.
- [3] (a) A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1995**, *34*, 2328. (b) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, *37*, 3360. (c) O. Delgado, A. Dress, A. Müller, *Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-Assembly to Applications*, op. cit., pp. 69-87.
- [4] (a) R. J. Errington, *Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-Assembly to Applications*, op. cit., pp. 7-22. (b) A. Proust, R. Villanneau, *Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-Assembly to Applications*, op. cit., pp. 23-38.
- [5] B. Krebs, E. Droste, M. Piepenbrink *Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-Assembly to Applications*, op. cit., pp. 89-100.
- [6] D. L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 105.
- [7] *J. Mol. Catal. A- Chemical, Special Issue "Polyoxometalates in Catalysis"*, C. L. Hill, Ed., **2007**, *262*, pp. 1-242.
- [8] (a) A. Stein, R. C. Schroden, *Current Opinions in Solid State & Material Science*, **2001**, *5*, 553. (b) M. A. Carreon, V. V. Guliants, *Catalysis Today*, **2005**, *99*, 137.
- [9] L. Ouahab, S. Golhen, S. Triki, *Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-Assembly to Applications*, op. cit., pp. 205-230.
- [10] (a) C. J. Calzado, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, N. Suaud, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5889. (b) T. Yamase, K. Fukaya, H. Nojiri, Y. Ohshima, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 7698. (c) C. Ritchie, A. Ferguson, H. Nojiri, H. N. Miras, Y.-F. Song, D.-L. Long, E. Burkholder, M. Murrie, P. Kögerler, E. K. Brechin, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 5609.
- [11] J. Lehmann, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, D. Loss, *Nature Nanotechnology*, **2007**, *2*, 312.
- [12] (a) S.-Q. Liu, D. Volkmer, D. G. Kurth, *J. Cluster Science*, **2003**, *14*, 405. (b) J. D. Powell, A. A. Gewirth, W. G. Klemperer, *Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-Assembly to Applications*, op. cit., pp. 329-334.
- [13] B. Hasenknopf, *Frontiers in Bioscience*, **2005**, *10*, 275.

- [14] D. Janell, A. Tocilj, I. Kölln, F. Schlünzen, M. Glühmann, H. A. S. Hansen, J. Harms, A. Bashan, I. Agmon, H. Bartels, M. Kessler, S. Weinstein, F. Franceschi, A. Yonath, *Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-Assembly to Applications*, op. cit., pp. 391-415.
- [15] A. R. Gaspar, J. A. F. Gamelas, D. V. Evtuguin, P. C. Neto, *Green Chemistry*, **2007**, *9*, 717.
- [16] (a) M.-M. Rohmer, M. Bénard, J.-P. Blaudeau, J.-M. Maestre, J.-M. Poblet, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 1019-1049. (b) J.-M. Poblet, X. López, C. Bo, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*, 297-308. (c) L. K. Yan, X. López, J. J. Carbo, R. Sniatynsky, D. C. Duncan, J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8223. (d) S. Osuña, M. Swart, J. M. Campanera, J. M. Poblet, M. Sola, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6206.
- [17] (a) K. F. Miller, A. E. Bruce, J. L. Corbin, E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5102. (b) D. Coucouvanis, A. Toupadakis, A. Hadjikyriacou, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 3272. (c) E. Cadot, B. Salignac, F. Sécheresse, S. Halut, F. Sécheresse *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, *37*, 611. (d) F. Sécheresse, E. Cadot, C. Simonet-Jegat, in *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, Vol. 1, pp. 124-142.
- [18] F. Sécheresse, A. Dolbecq, P. Mialane, E. Cadot, *C. R. Chimie*, **2005**, *8*, 1927.
- [19] (a) E. Cadot, V. Béreau, F. Sécheresse, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *252*, 101. (b) E. Cadot, V. Béreau, S. Halut, F. Sécheresse, *Inorg. Chim.*, **1996**, *95*, 551. (c) E. Cadot, B. Salignac, A. Dolbecq, F. Sécheresse, *Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-Assembly to Applications*, op. cit., pp. 39-53.
- [20] A. Tézé, J. Canny, L. Gurban, R. Thouvenot, G. Hervé, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1001.
- [21] M.-M. Rohmer, M. Bénard, E. Cadot, F. Sécheresse, *Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-Assembly to Applications*, op. cit., pp. 117-133.
- [22] (a) V. Béreau, E. Cadot, A. Bögge, A. Müller, F. Sécheresse, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5803. (b) J. Marrot, A. Pilette, F. Sécheresse, E. Cadot, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3609. (c) E. Cadot, A. Pilette, J. Marrot, F. Sécheresse, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 2173.
- [23] C. du Peloux, A. Dolbecq, P. Mialane, J. Marrot, E. Rivière, F. Sécheresse, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2455.
- [24] B. Salignac, S. Riedel, A. Dolbecq, F. Sécheresse, E. Cadot, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10381.
- [25] A. Dolbecq, E. Cadot, F. Sécheresse, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. IIC, Chimie*, **2000**, *3*, 193.

- [26] J.-F. Lemonnier, A. Kachmar, S. Floquet, J. Marrot, M.-M. Rohmer, M. Bénard, E. Cadot, *Dalton Trans.*, **2008**, 4565.
- [27] J.-F. Lemonnier, S. Floquet, J. Marrot, E. Terrazzi, C. Piguet, P. Lesot, A. Pinto, E. Cadot, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 3548.
- [28] P. Gouzerh, M. Che, *Actualité Chimique*, **2006**, *Suppl.* 298, 9.
- [29] S. Floquet, J. Marrot, E. Cadot, *C. R. Chimie*, **2005**, *8*, 1067.
- [30] J.-F. Lemonnier, S. Floquet, A. Kachmar, M.-M. Rohmer, M. Bénard, J. Marrot, E. Terrazzi, C. Piguet, E. Cadot, *Dalton Trans.*, **2007**, 3043.
- [31] (a) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, *23*, 69. (b) G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc., London*, **1951**, *A205*, 541.
- [32] *Thematic Issue "Bio-Inspired Hydrogen Production/Uptake Catalysis"*, P. Schollhammer, J. Talarmin, Guest Editors, *C. R. Chimie*, **2008**, *11*, pp. 789-944.

1 Les méthodes de calcul utilisées

1.1 Le cadre méthodologique Hartree-Fock

L'information associée aux propriétés indépendantes du temps d'un ensemble $\{N_e + N_a\}$ d'électrons et de noyaux atomiques pourrait être obtenue dans le cas le plus général par la résolution de l'équation de Schrödinger^[1] décrivant les états stationnaires de ce système :

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{r_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{r_i\}) \quad (1.1)$$

où E représente l'énergie du système et \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien correspondant :

$$\hat{H} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \hat{H}_e(\{r_i\}, \{\mathbf{R}_I(t)\}) \quad (1.2)$$

$$\hat{H}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - r_i|} + \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (1.3)$$

représente la composante électronique de \hat{H} et $\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{r_i\})$, la fonction d'onde, dépend des coordonnées d'espace et de spin de chaque particule, représentées globalement par r_i pour les électrons, \mathbf{R}_I pour les noyaux. L'information sur le mouvement et les propriétés des particules est contenue dans Ψ , qui est fonction de $4(N_e + N_a)$ variables. L'expression de l'énergie totale E dans (1.1) dépendant elle-même de Ψ , on dit que E est une *fonctionnelle* de Ψ .

La résolution exacte, tant analytique que numérique de (1.1) étant inaccessible dans le cas général, on procède classiquement à un certain nombre d'approximations :

1. l'approximation de Born-Oppenheimer,^[2] basée sur la différence de masse et de vitesse entre les noyaux atomiques et les électrons, permet de découpler le mouvement des deux ensembles de particules et de se restreindre à la fonction d'onde électronique $\Psi_e(\{r_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ décrivant le mouvement des électrons dans le potentiel créé par les noyaux pour une configuration spatiale déterminée ;
2. l'approximation de Hartree-Fock,^[3] qui considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le *champ moyen* créé par les noyaux et l'ensemble $\{N_e-1\}$ des autres électrons.

La fonction d'onde Ψ_e s'exprime alors comme un produit de N_e fonctions monoélectroniques ou spinorbitales, antisymétrisé sous la forme d'un *déterminant de Slater*^[4] :

$$\Psi_{HF}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \chi_1(r_1) & \chi_2(r_1) & \dots & \chi_N(r_1) \\ \chi_1(r_2) & \chi_2(r_2) & \dots & \chi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(r_N) & \chi_2(r_N) & \dots & \chi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (1.4)$$

Dans le cadre de l'approximation algébrique, où chaque spinorbitale peut être représentée par un développement sur une base de fonctions atomiques de type Slater ou gaussien, le problème est alors soluble analytiquement par la méthode SCF (Self-Consistent Field) itérative de Roothaan^[5], mais la solution obtenue néglige l'énergie de corrélation électronique, qui résulte de l'interaction entre les paires d'électrons de spin opposé.^a Cette énergie doit être réintégrée au prix d'approximations coûteuses (Interaction de configurations^[6], développements de perturbation^[7], méthode couplé cluster^[8], etc...), qui s'avèrent inapplicables pour traiter une problématique impliquant des molécules de plus de 50 atomes avec les algorithmes classiques.^[9]

^a On notera que l'interaction d'échange, qui concerne les paires d'électrons de même spin, est calculée analytiquement dans le cadre de l'approximation SCF

1.2 L'approche de la Fonctionnelle de la Densité

1.2.1 Principes généraux

La complexité formelle des équations de Hartree-Fock provient pour une part du lien entre l'énergie du système et la fonction d'onde électronique Ψ_e , un être mathématique difficile à manipuler, puisqu'il dépend des $4N_e$ coordonnées d'espace et de spin de l'ensemble des électrons. Une simplification importante de l'expression de l'énergie peut être obtenue dans le cadre de la *Théorie des matrices densités*.^[10] Hohenberg et Kohn^[11] ont fait un pas supplémentaire dans la simplification en démontrant l'existence et l'accessibilité de principe d'une expression formelle exacte de l'énergie définie comme fonctionnelle de la distribution spatiale de la densité électronique $\rho_1(r_1)$. La densité est donc une fonction simple des coordonnées d'espace :

$$\rho_1(r_1) = N_e \int \dots \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e})|^2 dr_2 \dots dr_{N_e} \quad (1.5)$$

Kohn et Sham^[12] ont proposé une méthode pour accéder en pratique aux composantes de l'énergie considérées chacune comme fonctionnelles de la densité. Pour trois de ces composantes (énergie cinétique, énergie coulombienne due à l'attraction des noyaux, partie coulombienne de

l'énergie de répulsion biélectronique), la définition et l'algorithme de calcul sont formellement analogues à ceux de la méthode SCF. On notera que dans la théorie originale de Kohn et Sham, l'énergie associée à l'interaction d'échange entre électrons de même spin n'est pas calculée dans le cadre des itérations SCF. Cette composante, associée à l'énergie de corrélation, constitue l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} , qui est également une fonctionnelle de la densité. Le potentiel associé, V_{XC} , peut donc être défini comme la dérivée fonctionnelle de E_{XC} par rapport à la distribution de densité $\rho_1(r_1)$.^[13]

La méthode de Kohn et Sham ainsi définie permet d'accéder à la valeur exacte de l'énergie du système i) dans la limite des approximations algébrique et de Born-Oppenheimer, et ii) dans la mesure où l'on peut accéder à l'expression exacte du potentiel d'échange-corrélation V_{XC} . Cette dernière condition étant inaccessible en pratique, on doit recourir à des expressions analytiques approchées de V_{XC} . Ces expressions sont très nombreuses, définies empiriquement et testées sur la déviation statistique par rapport aux valeurs expérimentales de propriétés (énergies d'atomisation, distances interatomiques,...) calculées sur des ensembles standard de molécules. En pratique, on peut distinguer 4 grandes familles de fonctionnelles :

- la fonctionnelle associée à l'approche locale (Local Density Approximation, LDA), qui s'appuie sur les valeurs exactes des composantes énergétiques d'échange et de corrélation obtenues dans un gaz d'électrons de densité uniforme. Dans le système réel, la densité au point r_i est supposée *localement* uniforme. L'approximation locale conduit généralement à des énergies d'atomisation trop élevées et à des distances interatomiques trop courtes (overbinding).^[14]
- Pour remédier à l'erreur introduite par l'approximation locale, l'expression de la fonctionnelle locale a été corrigée par des termes dépendant de la densité *et de son gradient au point r_i* . Ce sont les fonctionnelles dites GGA (Generalized Gradient Approximation). Ces fonctionnelles (BP86,^[15] PW91,^[16] BLYP,^[17]...) améliorent considérablement les résultats de l'approximation locale.
- Les fonctionnelles méta-GGA introduisent des termes supplémentaires fonction du Laplacien de la densité, au prix d'une forte paramétrisation.
- Les fonctionnelles hybrides, qui contiennent un pourcentage optimisé d'échange Hartree-Fock non local pour remédier aux défauts résiduels des fonctionnelles GGA. La fonctionnelle hybride la plus utilisée est la fonctionnelle B3LYP,^[17] où le coefficient d'échange non local est égal à 0.2. Les fonctionnelles hybrides conduisent à des calculs significativement plus coûteux en raison de la nécessité d'évaluer l'énergie d'échange Hartree-Fock.

1.2.2 Approche utilisée pour le calcul des espèces libres en phase gazeuse

La méthodologie DFT a été utilisée pour optimiser les géométries des oxothiomolybdates cycliques en phase gazeuse et de leurs complexes d'inclusion. Nous avons utilisé à cet effet le programme ADF 2005^[18] avec la fonctionnelle d'échange-corrélation BP86, de type GGA.^[15] Dans l'approximation utilisée, les électrons des couches profondes sont traités comme un cœur gelé dans lequel chaque sous-couche électronique est décrite par une orbitale de Slater unique.^[19] Le molybdène est doté d'un « petit cœur » composé des couches 1s à 3s, 3p, et 3d incluses. Les autres couches électroniques entièrement ou partiellement peuplées dans la configuration fondamentale de l'atome neutre, jusqu'à 5s comprise, font partie des couches de valence et sont décrites chacune par des fonctions de base de Slater centrées sur le noyau atomique et contractées triple- ζ . Cette base de valence est complétée par une fonction diffuse de type p et une fonction de polarisation de type f. De même, les couches de valence des autres atomes : (3s, 3p) pour le soufre ; (2s, 2p) pour le carbone et l'oxygène, et (1s) pour l'hydrogène sont décrites chacune par des fonctions de Slater contractées triple- ζ et chaque base atomique est complétée par une fonction de polarisation de type p pour l'hydrogène, et d pour N, O, et S. Un jeu de fonctions de Slater auxiliaires centrées sur les atomes a été introduit pour représenter la distribution de la densité électronique dans l'espace moléculaire et simplifier ainsi le calcul de la contribution coulombienne à l'énergie en évitant le calcul par quadrature numérique d'intégrales quadricentriques.^[20] Le procédé d'intégration numérique développée par Te Velde et al^[18] a été calibré pour garantir une précision numérique de 10^{-6} hartree pour l'énergie, et le critère de convergence pour la norme du gradient dans l'optimisation de géométrie a été fixé à 10^{-3} hartree.

1.3 Les méthodes de solvation

Le solvant joue un rôle essentiel pour la majorité des réactions chimiques et tout particulièrement dans les processus de synthèse hydrothermale et la stabilisation des espèces fortement chargées qui sont fondamentales dans la chimie des polyoxométallates. Pour tenir compte de ces effets, la stratégie couramment utilisée depuis les travaux de Born^[21], Kirkwood^[22] et d'Onsager^[23] consiste à placer la molécule de soluté, décrite de manière quantique, dans une cavité plus ou moins adaptée à sa structure, et à représenter le solvant par un continuum diélectrique cernant cette cavité. C'est le modèle de la cavité d'Onsager, également

dénommé « modèle SCRF » (Self-consistent Reaction Field). Ce modèle, perfectionné et utilisé entre autres par Tomasi^[24], et par Rivail et Rinaldi^[25], est disponible sous différentes variantes^[26] dans le logiciel GAUSSIAN. Il s'agit d'un processus visant à représenter l'écrantage électrostatique de la distribution de charge du soluté par une répartition appropriée de contre-charges à la surface de la cavité. Le caractère itératif du processus permet de tenir compte de la réponse du soluté à cette répartition de charges surfaciques et d'aboutir lors de la convergence à une adaptation optimale.

Cette approche méthodologique et les raisons de son succès lorsqu'elle est appliquée à des molécules développant des champs électriques faibles ont été analysées par Klamt^[27] à partir du concept d'écrantage électrostatique. Sa critique du modèle SCRF repose sur le caractère inhomogène du champ électrique développé par le soluté, particulièrement dans le cas des molécules fortement polaires et/ou chargées. De plus, l'hypothèse du solvant considéré comme milieu homogène, diélectrique et polarisable au niveau moléculaire est contestée. Klamt parvient à la conclusion que, dans l'hypothèse d'un écrantage électrostatique idéal, les interactions électrostatiques soluté-solvant peuvent être compensées au niveau du contact local entre une portion de la molécule de soluté et l'enveloppe du solvant. L'énergie électrostatique d'interaction – en cas d'écrantage idéal - serait nulle ; et la valeur réelle de cette énergie résulte d'une déviation minimale par rapport à une compensation intégrale. L'hypothèse d'un contact, et donc d'un échange de charges entre le soluté et le solvant revient à considérer celui-ci non plus comme un diélectrique, mais comme un conducteur. Les conditions aux limites correspondant à la spécificité d'un milieu diélectrique donné sont donc remplacées par celles d'un conducteur ($\epsilon = \infty$), avant de revenir aux caractéristiques du diélectrique d'origine au moyen d'une correction empirique.^[28] Cette nouvelle approche de la description de la solvation est à l'origine de la méthode dite « conductor-like screening model for real solvents » or COSMO-RS,^[26-29] qui est implementée dans le logiciel ADF.^[18] Dans cette approche, le solvant est considéré comme un milieu homogène conducteur, mais affecté d'une constante diélectrique finie et caractéristique, enveloppant la zone accessible de la molécule de soluté. Celle-ci est représentée par une surface de contact de type Conolly^[30] correspondant au recouvrement lissé des rayons ioniques des atomes externes, qui sera utilisée pour réaliser la meilleure approximation possible d'un écrantage électrostatique idéal –compte tenu de l'inhomogénéité des distributions sur la surface de contact- et pour calculer l'énergie associée. Ce processus est réalisé localement, au moyen d'une partition de la surface de contact en segments surfaciques chargés dont l'interaction résiduelle par rapport à un écrantage parfait détermine la composante électrostatique de l'énergie de solvation.

1.4 Principes des calculs de Mécanique Moléculaire (MM)

La Mécanique Moléculaire a pour objectif de représenter à l'aide de paramètres empiriques la géométrie et le comportement dynamique de molécules ou d'ensembles moléculaires dans lesquels les atomes sont supposés obéir aux principes de la Mécanique classique. Des jeux de paramètres déterminés à partir des résultats de calculs quantiques ab initio effectués sur des systèmes de référence sont utilisés pour construire des « champs de force » classiques à l'aide desquels on fait évoluer le système vers son état d'équilibre. Le champ de force utilisé dans ce travail est le Merck Molecular Force Field MMFF94^[31] implémenté dans le logiciel SPARTAN.^[32]

En dépit de l'importance des approximations effectuées, ces méthodes présentent l'avantage d'être rapides et efficaces, ce qui les rend indispensables dans la simulation de systèmes pour lesquels la modélisation quantique ne peut être appliquée, soit en raison de leur grand nombre d'atomes (protéines, ...), soit en raison de la complexité des interactions faibles intermoléculaires (simulation de l'évolution dynamique d'une solution). Dans le cas de systèmes plus simples, la Mécanique Moléculaire peut être utilisée pour fournir une ou plusieurs conformation(s) spatiale(s) plausible(s) pour servir de point de départ à une étude quantique ultérieure. C'est dans un tel contexte que nous l'avons utilisée dans le cadre du présent travail.

L'approche de la Mécanique Moléculaire consiste à approximer, dans un cadre semi-empirique, l'énergie potentielle d'une molécule à l'aide d'une expression analytique composée d'une part de termes décrivant les liaisons interatomiques fortes, et d'autre part de termes prenant en compte les interactions faibles entre atomes non liés :

$$E = (E_{\text{stretching}} + E_{\text{bending}} + E_{\text{torsion}})_{\text{liée}} + (E_{\text{vdw}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{hydrogen}})_{\text{non liée}} \quad (1.6)$$

Compte tenu des paramètres propres au champ de force considéré, cette expression de l'énergie s'exprime de la manière suivante :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n k_{r,i} (r_i - r_i^0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} k_{\theta,ij} (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2 + \frac{1}{2} \sum_i A_{i,n} [1 + \cos(n\tau_i - \phi)] \\ + \sum_{ij} \left[A_{ij} \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^{12} - B_{ij} \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{\epsilon_{ij} r_{ij}} \quad (1.7)$$

Les deux premiers termes décrivent respectivement l'énergie associée à l'étirement et à la flexion des liaisons au moyen de potentiels harmoniques décrivant l'énergie associée à l'écart par rapport aux valeurs de la longueur r_i^0 et de l'angle θ_{ij}^0 prises comme références pour les

liaisons considérées. Dans le troisième terme, l'angle de torsion entre quatre atomes est décrit par une fonction périodique développée en série de Fourier. Dans la partie non liée, l'énergie électrostatique est évaluée par la loi de Coulomb classique et les interactions de van der Waals sont décrites par un potentiel de Lennard-Jones, avec des corrections prenant en compte la directivité des liaisons hydrogènes.^[31]

1.5 Références

- [1] Schrödinger, E. *Ann. Phys.*, **1926**, 79, 361-489.
- [2] Born, D., Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys.*, **1927**, 84, 457.
- [3] Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1928**, 24, 89.
Fock, V. *Z. Physik*, **1930**, 61, 126.
- [4] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **1930**, 36, 57.
- [5] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, 23, 69.
- [6] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry, 1st Ed., revised*, McGraw-Hill: New-York, **1989**, pp. 61-64; 230-270.
- [7] Čížek, J.; Paldus, J. *Physica Scripta*, **1980**, 21, 251.
Szabo, A.; Ostlund, N. S., op. cit., pp. 271-319.
Bartlett, R. J.; Musial, M. *Rev. Mod. Phys.*, **2007**, 79, 291-352.
- [8] Møller, C. ; Plesset, M. S. *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618.
Szabo, A.; Ostlund, N. S., op. cit., pp. 320-379.
- [9] voir par exemple: Friesner, R. A. ; Murphy, R. B. ; Beachy, M. D. ; Ringnalda, M. N. ; Pollard, W. T. ; Dunietz, B. D. ; Cao, Y. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 1913-1928.
- [10] E. R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*, Academic Press: New-York, 1976.
- [11] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B*, **1964**, 136, 864.
- [12] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A*, **1965**, 140, 1133.
- [13] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH: Weinheim, **2000**.
- [14] Ernzerhof, M.; Perdew, J. P.; Burke, K. *Int. J. Quantum Chem.*, **1997**, 64, 285.
- [15] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 4524.
Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822.
- [16] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 13244.
- [17] Stevens, P. J.; Devlin, J. F.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 11623.
- [18] te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comp. Phys.* **1992**, 99, 84.
te Velde, G.; Bickelhaupt, F.; van Gisbergen, S.; Fonseca-Guerra, C.; Baerends, E. J.; Snijders, J.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.
Fonseca-Guerra, C.; Snijders, J.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391.

ADF2005.01, SCM, Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands,
<http://www.scm.com>.

- [19] Boerrigter, P.M.; Te Velde, G.; Baerends, E. J. *Int. J. Quant. Chem.* **1988**, *33*, 87
- [20] Baerends, E. J.; Ellis, D. E. ; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.
- [21] Born, M. *Z. Phys.*, **1920**, *1*, 45.
- [22] Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.*, **1934**, *2*, 351.
- [23] Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, *58*, 1486.
- [24] Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 2027.
- [25] Rinaldi, D. *J. Comp. Chem.* **1992**, *13*, 675.
Rivail, J.-L.; Rinaldi, D.; Dillet, V. *Mol. Phys.*, **1996**, *89*, 1521.
- [26] Sadlej-Sosnowska, N. *Theor. Chem. Acc.*, **2007**, *118*, 281, et references incluses.
- [27] Klamt, A. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 2224.
- [28] Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc, Perkin Trans 2*, **1993**, 799.
Baldrige, K.; Klamt, A. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 6622.
- [29] Cossi, M.; Mennucci, B.; Pitarch, J.; Tomasi, J. *J. Comp. Chem.*, **1998**, *19*, 833.
- [30] Connolly, M. L. *J. Appl. Crystallogr.*, **1983**, *16*, 16548.
Connolly, M. L. *Science*, **1983**, *221*, 709.
- [31] Halgren, T. A. *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 490-519.
Halgren, T. A. *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 520-552.
Halgren, T. A. *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 553-586.
Halgren, T. A.; Nachbar, R. B. *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 587-615.
Halgren, T. A. *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 616-641.
- [32] D. Young, *Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, 2001, Appendix A. A.1.6, 330.

2 Les complexes hôte-invité à 12 atomes de molybdène : ligands dicarboxylates aliphatiques

2.1 Introduction

La polycondensation en milieu aqueux du thiocation $[(\text{Mo}^{\text{V}})_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a conduit l'équipe de F. Sécheresse et E. Cadot à la synthèse et à la caractérisation du premier polyoxothiomolybdate cyclique $\text{Mo}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$. Ce complexe cyclique se présente sous la forme de six entités $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{O}_2$ présentant une liaison métal-métal ($d_{\text{Mo-Mo}} = 2.8136$ (6) Å). Ces entités sont connectées par des doubles ponts hydroxo sans liaison intermétalliques ($d_{\text{Mo-Mo}} = 3.2$ Å). L'ensemble des 12 atomes métalliques est pratiquement plan et le complexe semble très proche d'une symétrie moléculaire D_{6h} , compte non tenu des protons des molécules d'eau. En effet, la caractérisation structurale reste incomplète, car la position des protons des groupements hydroxo et des 6 molécules d'eau encapsulées n'a pas pu être définie par la diffraction X.

Ce premier cycle molybdique a été utilisé par le groupe de Versailles comme point de départ pour une série de complexes hôte-invité (host-guest) obtenus en substituant aux 6 molécules d'eau internes un polycarboxylate à chaîne aliphatique ou insaturée lié aux atomes de molybdène par les substituants carboxylates. Dans le cadre du travail de S. Floquet et de la thèse de J.-F. Lemonnier, une grande variété de complexes de ce type ont été obtenus, et leur structure cristalline caractérisée.^[1] Toutefois, certaines structures restent imparfaitement définies en raison de désordres locaux affectant la chaîne carbonée du carboxylate, comme dans le cas du pimélate, ou du subérate.

La plupart des structures cristallines sont fortement hydratées. Dans certains cas, une ou plusieurs molécules d'eau sont insérées à l'intérieur du cycle molybdique. Le(s) atome(s) d'oxygène est (sont) contenu(s) dans le plan moléculaire et contribue(nt) à déformer la structure de l'hôte. L'emplacement des atomes d'hydrogène n'étant pas défini, le réseau des liaisons H ne peut pas être établi avec certitude à partir des seules informations de la diffraction X.

Les désordres cristallographiques affectant certaines structures et le manque d'information quant à la position des protons ont été à l'origine de difficultés plus ou moins importantes au moment de définir une structure d'essai à partir de laquelle sera effectuée l'optimisation géométrique du complexe. Cette structure d'essai doit tenir compte de la symétrie probable du complexe, de façon à optimiser le coût du calcul, sans que les

contraintes de symétrie n'obèrent le déroulement du processus d'optimisation. Il est évident par exemple que le déplacement des 6 molécules d'eau du précurseur $\text{Mo}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$ par un dicarboxylate induit une déformation elliptique du complexe hôte et réduit donc sa symétrie probable de D_{6h} à D_{2h} . Cette déformation résulte d'une adaptation mutuelle entre l'hôte et le carboxylate invité. Les calculs DFT montrent que le cycle polyoxothiomolybdate est très flexible et que le coût d'une déformation elliptique globale reste très modéré, de l'ordre de $0.75 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure 2.1.1). La présence effective du carboxylate induit cependant des déformations géométriques locales, en particulier à proximité du point d'ancrage des groupements COO^- , qui se révèlent beaucoup plus coûteuses énergétiquement.

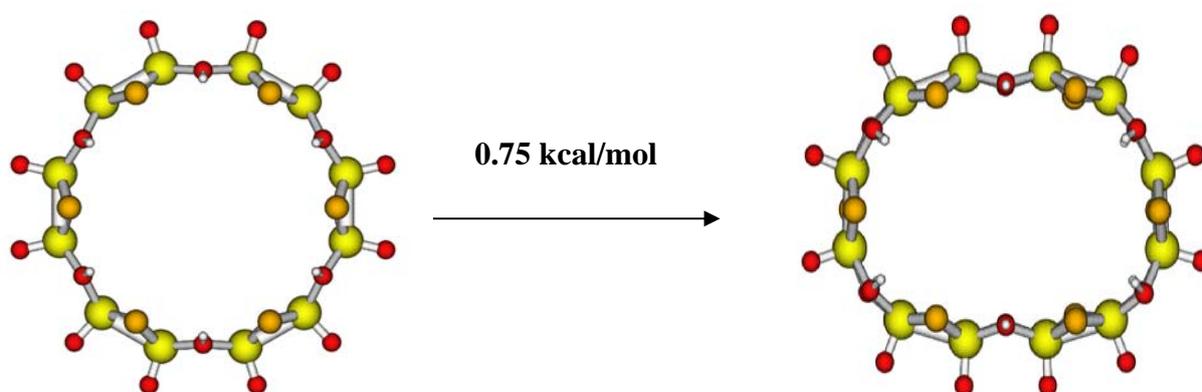


Figure 2.1.1 Schéma du passage d'une symétrie D_{6h} à une symétrie D_{2h}

Les molécules « invitées », et tout particulièrement les dicarboxylates à chaîne aliphatique flexible, sont également affectées par cette adaptation mutuelle. A l'exception de l'adipate $[\text{C}_4\text{H}_8(\text{COO})_2]^{2-}$, la conformation « étendue » de symétrie C_{2h} qui est la plus stable pour ces molécules à l'état isolé, n'est pas celle observée dans le complexe. Le pimélate et le subérate adoptent en effet, par rotation autour des liaisons C-C des groupements méthylène, des conformations plus contractées dans l'espace, qui conduisent à une dégradation de la symétrie moléculaire, ou à sa disparition complète. Le coût énergétique de l'élongation du cycle molybdique étant relativement négligeable, les calculs montreront que la stabilité relative du complexe est conditionnée, pour ce type de dicarboxylate invité, au coût énergétique d'adaptation du ligand au périmètre de la cavité. On notera qu'un repliement semblable de la chaîne aliphatique de subérate hydraté a été mis en évidence par Lai-Sheng

Wang et al et attribué a un renforcement du réseau des liaisons hydrogènes connectant les fonctions carboxylates.^[2]

Dans la suite de ce chapitre, la molécule hôte, c'est-à-dire le cycle oxothiomoalybdate neutre $\text{Mo}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_{12}(\text{OH})_{12}$ sera désignée sous l'abréviation $[\text{Mo}_{12}]$, et les complexes anioniques hôte-invité seront notés $[\text{Mo}_{12}\text{-Carboxylate}]^{n-}$, n étant égal à 2 dans tous les cas, à l'exception du complexe formé avec le trimésate $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3]^{3-}$, pour lequel n est égal à 3.

2.2 Ligands dicarboxylates aliphatiques

2.2.1 Définition de l'énergie de formation du complexe et problème de l'énergie de liaison des molécules d'eau encapsulées

Le but premier des calculs effectués sur cette famille de complexes était de mieux comprendre le mécanisme d'auto-assemblage hôte-invité, et donc de reproduire et d'expliquer l'ordre des stabilités relatives de ces complexes obtenu par le groupe de Versailles au moyen de techniques expérimentales. Une première série de calculs a permis d'optimiser d'une part les géométries des trois complexes $[\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-}$, $[\text{Mo}_{12}\text{-Pim}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_{12}\text{-Sub}]^{2-}$, avec Adip (adipate) = $[\text{C}_4\text{H}_8(\text{COO})_2]^{2-}$, Pim (pimélate) = $[\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{COO})_2]^{2-}$, Sub (subérate) = $[\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{COO})_2]^{2-}$. Cette optimisation a été effectuée dans un premier temps en considérant les complexes isolés en phase gazeuse (Figure 2.2.1.1), et sans tenir compte des molécules d'eau éventuellement encapsulées à l'intérieur du cycle molybdique, comme dans le cas de $[\text{Mo}_{12}\text{-Adip}, \text{H}_2\text{O}]^{2-}$.^[3] L'énergie correspondante sera notée $E_{\min}(\text{C})$, où C désigne le complexe.

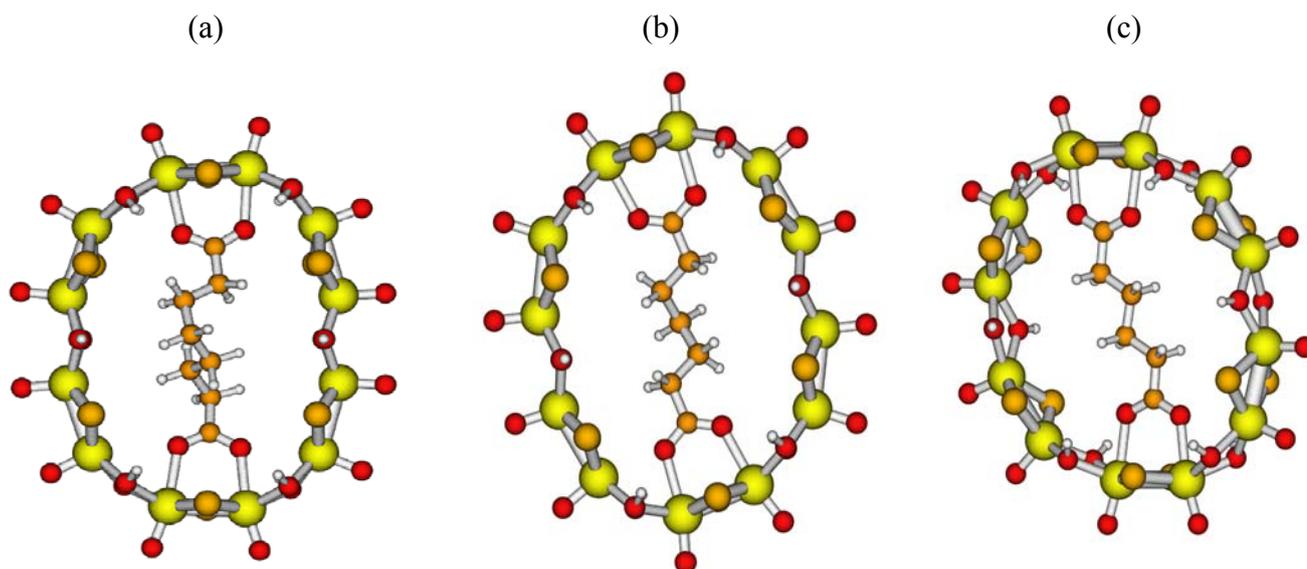


Figure 2.2.1.1 Structures moléculaires optimisées par la DFT en phase gazeuse des anions
 (a) $[Mo_{12}\text{-Sub}]^{2-}$ (b) $[Mo_{12}\text{-Pim}]^{2-}$ et (c) $[Mo_{12}\text{-Adip}]^{2-}$

Des optimisations seront effectuées dans des conditions de calcul analogues pour les deux fragments, hôte *et* invité, de chaque système. L'hôte est le même dans les trois cas : il s'agit du cycle $[Mo_{12}]$ neutre. L'optimisation a été effectuée en symétrie D_{6h} et conduit à une énergie $E_{\min}(\text{Host})$. De même, chacun des trois dicarboxylates a été optimisé dans la conformation correspondant au minimum énergétique global, de symétrie C_{2h} . Les énergies correspondantes sont dénommées $E_{\min}(\text{Guest})$. On admettra que l'énergie de formation, ou d'assemblage $\Delta E(C)$ du complexe correspond à la différence :

$$\Delta E(C) = E_{\min}(C) - E_{\min}(\text{Host}) - E_{\min}(\text{Guest}) \quad (1)$$

On remarquera que cette définition ignore une étape importante dans le processus de complexation. L'association oxothiomolybdate/dicarboxylate s'effectue en effet, non pas à partir de l'anneau $[Mo_{12}]$ vide, mais à partir du précurseur $[Mo_{12}-(H_2O)_6]$. L'enthalpie associée à l'ensemble du processus devrait donc tenir compte du déplacement des 6 molécules d'eau encapsulées. Plusieurs difficultés apparaissent cependant lorsqu'il s'agit d'évaluer l'enthalpie associée au départ de ces molécules. D'une part, la structure X du complexe $[Mo_{12}-(H_2O)_6]$ indique que les 6 atomes d'oxygène de l'eau sont disposés dans le plan moyen de l'hôte $[Mo_{12}]$, suivant une disposition conforme à la symétrie D_{6h} , et à distance de liaison des atomes métalliques (Figure 2.2.1.2, gauche). La position des hydrogènes n'a pas pu être

déterminée, ni même approchée, par les mesures de diffraction X. En dépit de certaines structures postulées par des travaux antérieurs^[1,2], il apparaît impossible que le cluster d'eau encapsulé $(\text{H}_2\text{O})_6$ respecte la symétrie D_{6h} , car les contraintes liées à cette symétrie excluent toute possibilité de liaison hydrogène. La conformation la plus plausible a priori pour l'hexamère d'eau correspond à une structure hexagonale de symétrie D_{3d} , stabilisée par 6 liaisons hydrogène (Figure 2.2.1.2, droite). Ce réseau de liaisons H conduit à un gain énergétique de 46 kcal.mol^{-1} calculé pour l'hexamère par rapport à 6 molécules d'eau isolées.

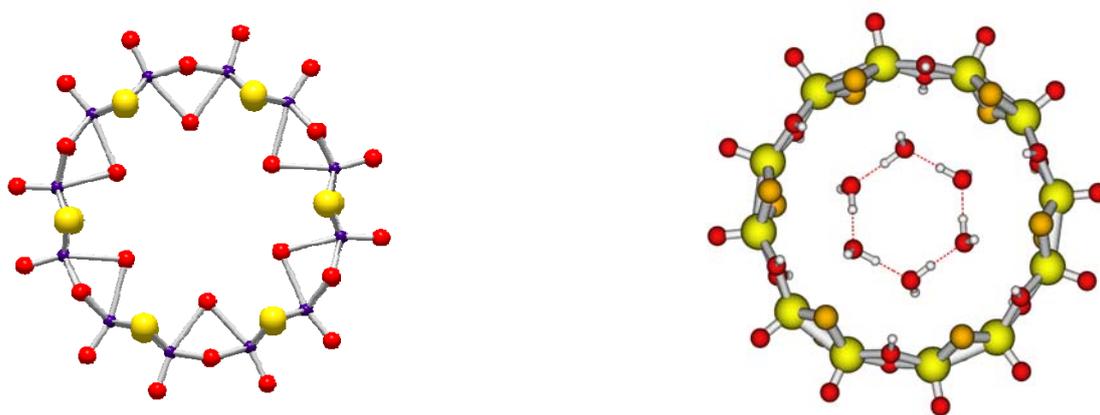
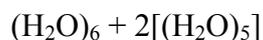


Figure 2.2.1.2 Représentation structurales de $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$ expérimentale à gauche et optimisée à droite respectivement.

Une optimisation du complexe $[\text{Mo}_{12}-(\text{H}_2\text{O})_6]$ effectuée en symétrie C_i et incluant l'hexamère d'eau dans cette conformation montre que le cluster reste pratiquement isolé au centre de la cavité, sans réelle interaction avec la cage oxothiomoxybdate. Les distances calculées $\text{Mo}\cdots\text{O}$ sont supérieures à 3 \AA et l'énergie d'interaction par rapport aux fragments Host et Guest optimisés reste négligeable ($\sim 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Table 2.1).

Pour tenter d'améliorer ce résultat, nous avons repris la structure cristallographique du complexe $[\text{Mo}_{12}-(\text{H}_2\text{O})_6]$ en nous intéressant aux autres molécules d'eau présentes à proximité du complexe, mais à l'extérieur de la cage, et susceptibles de former un réseau complexe de liaisons hydrogènes avec l'hexamère central. Nous avons donc noté la présence de deux pentamères $(\text{H}_2\text{O})_5$, définis par la position cristallographique de leurs atomes d'oxygène. Ceux-ci sont situés de part et d'autre de l'hexamère central, à 2 \AA environ du plan des 12 atomes de Mo. Une géométrie d'essai pour le macrocluster $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ a été construite à partir d'un positionnement des protons définissant un réseau cohérent de liaisons hydrogènes entre

les 16 molécules d'eau. Après optimisation du macrocluster $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ isolé (Figure 2.2.1.3), une stabilisation de 28 kcal.mol^{-1} a été obtenue par rapport à la somme des trois fragments



optimisés séparément (Table 2.1).

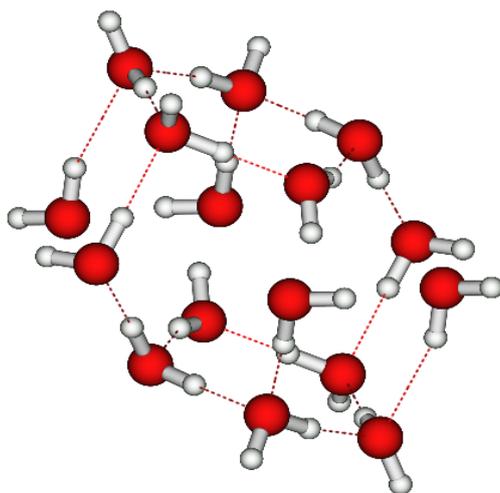


Figure 2.2.1.3 Géométrie optimisée du cluster $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ isolé

Enfin, la géométrie optimisée du cluster $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ a été insérée dans le cycle $[\text{Mo}_{12}]$ et l'ensemble $[\text{Mo}_{12}-(\text{H}_2\text{O})_{16}]$ a été réoptimisé (Figure 2.2.1.4). Le résultat final montre que 4 des 6 molécules d'eau de l'hexamère central sont maintenant à distance de liaison des atomes métalliques ($\text{Mo-O} = 2.8 \text{ \AA}$), alors que deux restent aux environs de 3 \AA . La stabilisation calculée de $[\text{Mo}_{12}-(\text{H}_2\text{O})_{16}]$ par rapport aux fragments optimisés $[\text{Mo}_{12}]$ et $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ est de 17 kcal.mol^{-1} (Table 2.1). Nous ne pouvons garantir que cette conformation du réseau des liaisons hydrogènes dans le cluster $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ et dans le complexe $[\text{Mo}_{12}-(\text{H}_2\text{O})_{16}]$ soit optimale. La stabilisation de 17 kcal.mol^{-1} obtenue par rapport aux fragments Host et Guest dans le complexe hydraté correspond cependant à une borne inférieure, et dans le meilleur des cas à un ordre de grandeur de l'énergie réelle d'hydratation. Cette énergie est donc celle qu'il convient de fournir pour *déplacer* le cluster d'eau encapsulé afin de le remplacer par le dicarboxylate. Elle est donc de signe opposé à l'énergie de formation du complexe et doit donc venir *en déduction* de cette énergie telle qu'elle est définie dans l'expression (1). On

notera que cette déduction est identique quel que soit le polycarboxylate inséré ; la stabilité relative des complexes est donc indépendante de cette quantité.

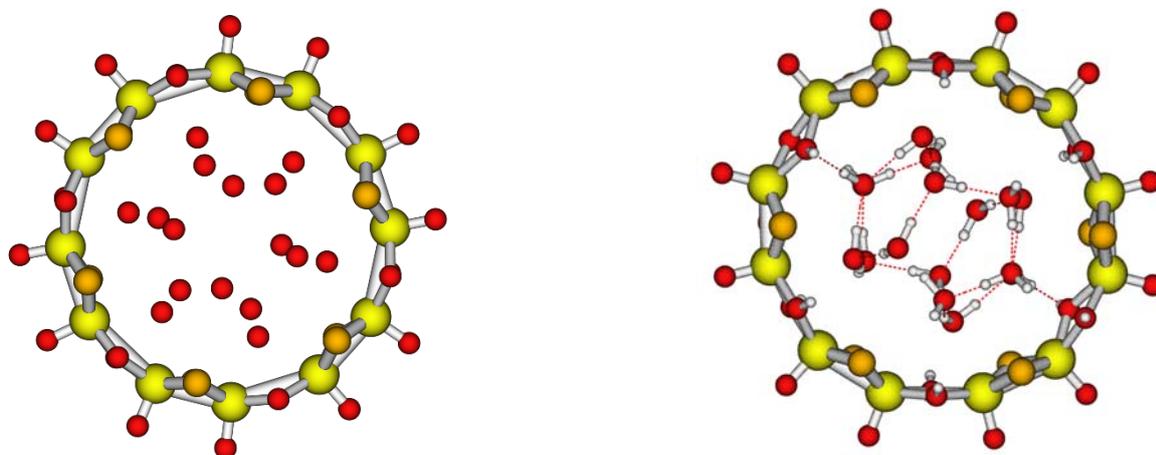


Figure 2.2.1.4 Géométrie du complexe $[Mo_{12}-(H_2O)_{16}]$, observée (gauche), optimisée (droite)

Table 2.1 Energie totale de liaison et stabilité relative calculée pour les clusters d'eau isolés, puis insérés dans le complexe $[Mo_{12}-(H_2O)_n]$ ($n = 6, 16$)

	Energie de liaison (eV)	stabilité relative par rapport aux fragments de référence E (kcal/mol.)	Fragments
$(H_2O)_5$	-71.8084	37	5* H_2O
$(H_2O)_6$	-86.2698	46	6* H_2O
$(H_2O)_{16}$	-229.581	28	$(H_2O)_6 + 2*(H_2O)_5$
$[Mo_{12}]$	-403.364		
$[Mo_{12}-(H_2O)_6]$	-489.799	2	$[Mo_{12}] + (H_2O)_6$
$[Mo_{12}-(H_2O)_{16}]$	-633.814	17	$[Mo_{12}] + (H_2O)_{16}$

2.2.2 Définition de l'énergie d'ajustement structural des fragments

Le complexe hôte-invité est donc formé sur la base d'un ajustement mutuel des géométries, et, dans le cas de certains carboxylates tels que le pimélate ou le subérate, d'une modification de la structure de la chaîne carbonée. Cet ajustement se traduit, pour chacun des

fragments supposés isolés, par une perte d'énergie par rapport à sa géométrie optimale. Cette perte d'énergie du fragment X dans le complexe C sera notée $E_{\text{adjust}}(\text{X}, \text{C})$ et définie par

$$E_{\text{adjust}}(\text{X}, \text{C}) = E_{\text{sp}}(\text{X}, \text{C}) - E_{\text{min}}(\text{X}) \quad (2)$$

$E_{\text{min}}(\text{X})$ est l'énergie du fragment X isolé, dans sa géométrie optimale. $E_{\text{sp}}(\text{X}, \text{C})$ représente l'énergie du fragment X isolé calculée dans la géométrie que ce fragment adopte dans le complexe. Cette énergie est obtenue par un calcul « single point » (sp), c'est-à-dire sans réoptimisation. La perte d'énergie $E_{\text{adjust}}(\text{X}, \text{C})$ représente donc une quantité positive, qui sera compensée, et au-delà, par l'énergie de liaison entre les deux fragments Host et Guest.

2.2.3 Approche semi-empirique des minima locaux des dicarboxylates aliphatiques

Il a été mentionné plus haut que pour deux des complexes considérés, $[\text{Mo}_{12}\text{-Pim}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_{12}\text{-Sub}]^{2-}$, la conformation observée du dicarboxylate encapsulé dans le cycle $[\text{Mo}_{12}]$ diffère par des rotations autour de plusieurs liaisons C-C de la conformation étendue, linéaire, et de symétrie $\text{C}_{2\text{h}}$ correspondant au minimum global du dicarboxylate isolé (Figure 2.2.1.1). Une optimisation géométrique effectuée sur le Pimélate ou le Subérate isolés *en choisissant comme géométrie d'essai celle optimisée dans le complexe* ne conduit pas au minimum global, représenté sur la Figure 2.2.3.1 mais à un minimum *local* d'énergie plus élevée de quelques kcal.mol^{-1} . La structure correspondante du dicarboxylate isolé conserve la disposition relative des groupements méthylène observée – au désordre près – dans la structure du complexe. La question se pose donc de savoir si d'autres minima locaux d'énergie voisine ou inférieure existent et si les structures correspondantes pourraient donner lieu à des variétés conformationnelles du complexe host-guest, présentes en solution et – éventuellement – observables en phase cristalline. Nous avons donc procédé au moyen du module de Mécanique Moléculaire du logiciel SPARTAN^[4] à un recensement des géométries susceptibles de correspondre à des minima locaux de basse énergie pour chacun des trois dicarboxylates considérés. Les minima locaux retenus par SPARTAN sont ceux dont l'énergie relative par rapport au minimum global est inférieure à $10.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Les structures obtenues ont ensuite été utilisées comme géométries d'essai pour une optimisation effectuée au niveau DFT, en utilisant les mêmes conditions techniques que pour les calculs

effectués sur les complexes. Le nombre de structures retenues s'accroît rapidement avec le nombre de groupements méthylènes : 4 pour l'adipate (4 groupements CH₂) ; 12 pour le pimélate (5 CH₂) ; 25 pour le subérate (6 CH₂) (Table I-2). Le nombre de structures augmente donc avec la longueur de la chaîne et avec la flexibilité conformationnelle qui en résulte. Les structures correspondant à des minima distincts caractérisées à l'issue de ce processus, ainsi que leur énergie relative E_{rel} par rapport au minimum global (kcal.mol⁻¹) sont représentées dans l'annexe 1.

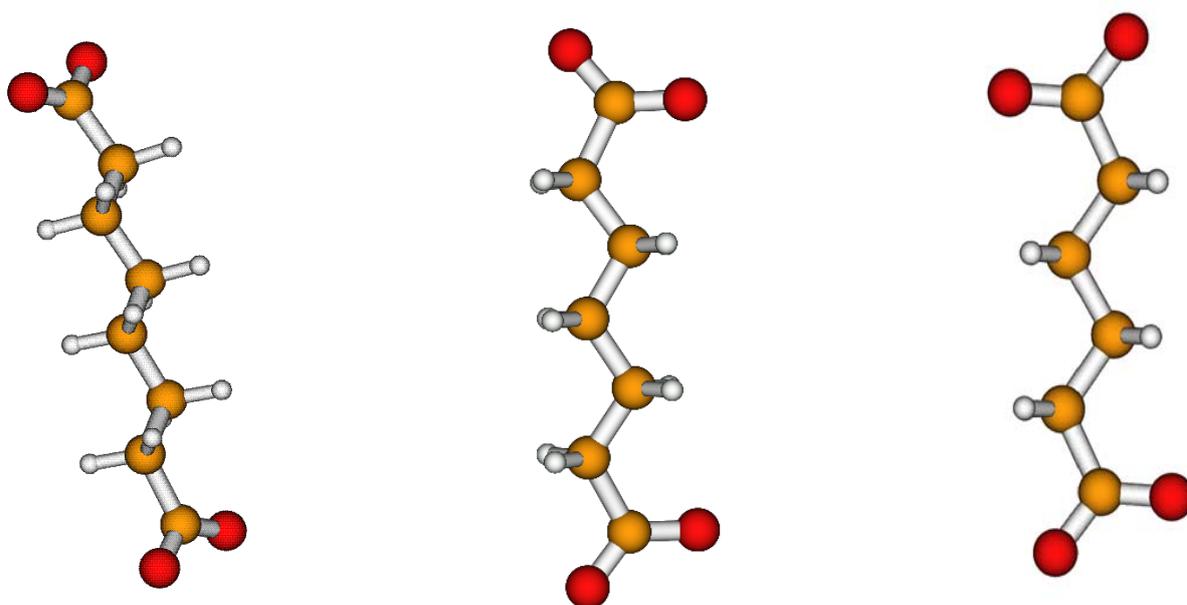


Figure 2.2.3.1 Structures associées au minimum global des dicarboxylates isolées :
suberate (gauche), pimelate (centre), adipate (droite)

Dans la perspective d'une contribution de ces conformations à la structure des complexes polyoxothiomolybdates, celles-ci doivent bien entendu être compatibles avec le processus d'encapsulation, ce que nous avons traduit par les deux conditions suivantes :

- i) Coplanéité des deux groupements carboxylates
- ii) Identité de la distance C...C séparant les atomes de carbone des groupements COO⁻ avec la distance optimisée à partir de la structure observée.

Bien entendu, aucune des structures correspondant aux minima locaux ne satisfait *strictement* à ces conditions, mais on peut penser que certaines d'entre elles pourraient y parvenir au prix d'une déformation modeste et peu coûteuse en énergie. L'option « dynamique » du module de Mécanique Moléculaire de SPARTAN nous a fourni pour chacun des trois dicarboxylates un nombre important de « structures instantanées » (snapshots) satisfaisant aux deux conditions

géométriques énoncées ci-dessus. Chaque snapshot était donc adapté à la conformation elliptique du cycle $[\text{Mo}_{12}]$ et a pu y être inséré sans difficulté. Parallèlement, l'optimisation du carboxylate isolé à partir du snapshot considéré comme géométrie d'essai a permis de connecter celui-ci à l'un des minima caractérisés au préalable.

La quantité $E_{\text{rel}}(\text{Guest})$ (kcal.mol^{-1}) correspond à l'énergie relative du minimum local pour le dicarboxylate libre associé à la structure observée dans le cristal (Table 2.2). Cette énergie est égale à 0.0 pour $[\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-}$, ce qui signifie que la géométrie de l'adipate encapsulé dans le complexe, prise comme géométrie d'essai pour un calcul sur l'adipate libre, conduit au minimum global. Toutefois, l'énergie $E_{\text{adjust}}\{\text{Adipate}, [\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-}\}$ telle qu'elle est définie par (2) n'est pas strictement nulle ($1.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Table 2.2), en raison de modifications locales de la géométrie n'entraînant pas de rotations autour des liaisons C-C.

La situation est différente pour le pimélate et pour le subérate. Dans ces deux cas, l'optimisation effectuée sur le carboxylate libre à partir de la géométrie calculée dans le complexe conduit à l'un des minima *locaux* préalablement caractérisés. Les valeurs correspondantes de $E_{\text{rel}}(\text{Guest})$ sont égales à $6.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le pimélate et à $5.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le subérate. Comme attendu, les valeurs correspondantes de $E_{\text{adjust}}(\text{X}, \text{C})$ sont légèrement plus élevées, en particulier pour $\text{X} = \text{subérate}$ ($10.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Table 2.2 *Résumé des résultats DFT. $\Delta E(\text{C})$: énergie de formation du complexe, définie en (1) ; $E_{\text{adjust}}(\text{fragment})$: énergie relative du fragment dans la géométrie du complexe optimisé par rapport à l'énergie du fragment isolé dans sa géométrie optimale ; N : nombre de minima d'énergie caractérisés pour le carboxylate ; $E_{\text{rel}}(\text{Guest})$: énergie relative du minimum associé à la géométrie du carboxylate dans le complexe par rapport au minimum global. Toutes les énergies sont en kcal.mol^{-1} .*

	$\Delta E(\text{C})$	$E_{\text{adjust}}\{[\text{Mo}_{12}]\}$	$E_{\text{adjust}}(\text{carboxylate})$	N	$E_{\text{rel}}(\text{Guest})$
$[\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-}$	-146.3	38.3	1.8	4	0.0
$[\text{Mo}_{12}\text{-Pim}]^{2-}$	-136.1	39.4	8.6	12	6.7
$[\text{Mo}_{12}\text{-Sub}]^{2-}$	-130.0	39.1	10.5	25	5.3

Les énergies de formation du complexe $\Delta E(C)$ calculées selon la définition donnée en (1) (Table 2.2) conduisent à la séquence suivante des stabilités relatives :



Cette séquence recoupe celle déterminée expérimentalement en mettant des concentrations identiques de deux carboxylates en compétition pour complexer le dodécamolybdate.^[5] L'origine de ces différences de stabilité apparaît clairement à l'analyse des énergies d'ajustement des fragments. Celle du cycle $[\text{Mo}_{12}]$ est élevée, de l'ordre de $39 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ en raison des modifications géométriques induites localement par la coordination des groupements carboxylate. Mais elle reste pratiquement constante dans les trois complexes, et donc indépendante de la longueur de la chaîne carbonée encapsulée. Par contre, l'adaptation de cette chaîne carbonée à l'espace disponible dans la cavité génère une énergie de réorganisation $E_{\text{adjust}}(\text{carboxylate})$ plus faible, mais très dépendante du nombre de groupements méthylène. Le complexe le plus stable est celui obtenu avec l'adipate, à chaîne courte, dont la conformation d'équilibre est presque idéalement adaptée à la forme elliptique du cycle $[\text{Mo}_{12}]$. Toutefois, celle-ci ne comporte plus assez d'espace pour accueillir le groupement méthylène supplémentaire du pimélate sans qu'il soit nécessaire de modifier sa configuration la plus stable. Avec deux chaînons supplémentaires, le subérate doit faire face à des contraintes stériques plus drastiques encore.

Des tentatives ont été effectuées pour insérer à l'intérieur du cycle $[\text{Mo}_{12}]$ des conformations compatibles du subérate ou du pimélate associées à des minima locaux plus bas en énergie, de façon à réduire $E_{\text{rel}}(\text{Guest})$. Ces tentatives n'ont pas permis de proposer des conformations plus stables, car la valeur finale de $E_{\text{adjust}}(\text{carboxylate})$ s'est révélée supérieure dans tous les cas considérés à celle obtenue pour la conformation observée. D'autre part, ces essais ont été limités à quelques conformations et ne sauraient avoir de valeur exhaustive. Une modélisation plus réaliste de la flexibilité du complexe à température non nulle nécessite le recours aux méthodes de la dynamique quantique. Ces simulations ont été effectuées au moyen de l'approche Car-Parrinello appliquées à l'aide du logiciel CPMD^[6].

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de quelques dicarboxylates linéaires à chaîne saturée sur la stabilité du complexe résultant de la condensation de 6 entités $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ autour du diacide. Ce travail fait suite aux synthèses et caractérisations effectuées à Versailles dans le cadre de la thèse de J.-F. Lemonnier. Il ne fait aucun doute que la condensation de la roue inorganique s'effectue par effet template autour du dicarboxylate, bien que le précurseur ne soit pas le dication oxothiomolybdate lui-même, mais le cycle $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5]$, noté $(\text{H}_2\text{O})_5@[\text{Mo}_{10}]$, coiffé par deux ions Γ . Le passage aux complexes dodécamolybdates $[\text{Mo}_{12}-(\text{CH}_2)_n(\text{COO})_2]^{2-}$ ($n = 4-6$) exige donc une réorganisation complète du système. L'obtention de roues $[\text{Mo}_8]$ organisées autour de diacides moins encombrants tels que l'oxalate et le malonate, ou $[\text{Mo}_{16}]$ autour de deux anions phénylène-di-acétate (PDA), suggère par conséquent l'idée d'une adaptation de la roue inorganique à la taille des molécules template encapsulées. Cette hypothèse a été confortée par les résultats d'une mesure comparative entre les stabilités relatives des trois systèmes de type $[\text{Mo}_{12}-(\text{CH}_2)_n(\text{COO})_2]^{2-}$ obtenus avec l'adipate ($n=4$), le pimélate ($n=5$) et le subérate ($n=6$), montrant que la stabilité relative diminue lorsque n augmente.

Les calculs DFT effectués sur ces 3 complexes ont permis en effet d'expliquer ces résultats et de quantifier la perte de stabilité. La rotation relativement facile autour des liaisons $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ confère à ces trois diacides la possibilité d'adopter une série de conformations correspondant à des minima locaux d'énergie relativement faible par rapport au minimum global, obtenu pour une structure en zigzag, entièrement dépliée de la chaîne $(\text{CH}_2)_n$. Toutefois, une telle conformation convient parfaitement à l'adipate, qui parvient à complexer dans cette structure d'énergie minimale l'enveloppe inorganique $[\text{Mo}_{12}]$ au prix, assez minime, d'une légère déformation elliptique de celle-ci. Il n'en est plus de même pour l'adipate et, a fortiori, pour le subérate, qui doivent adopter une structure plus repliée, ce qui entraîne des coûts énergétiques de 8.6 et 10.5 kcal/mole, respectivement. Cette dépense énergétique pour l'adaptation du ligand représente une contribution essentielle à la perte calculée d'énergie de liaison entre l'enveloppe inorganique et le pimélate (10.6 kcal/mole) ou le subérate (16.3 kcal/mole) par rapport à l'adipate.

Cette adaptabilité mutuelle entre la roue dodécamolybdate et le dicarboxylate, facilitée par la flexibilité des chaînes saturées permettrait-elle d'augmenter encore la taille du carboxylate et la valeur de n ? Bien que les valeurs calculées pour l'énergie de complexation - ΔE en phase gaz soient très élevées, de 130 à 146 kcal/mole, l'effet de la solvation, introduit

par l'intermédiaire du modèle COSMO, réduit considérablement cet ordre de grandeur, en raison de la perte d'énergie de solvation du dicarboxylate complexé due à l'effet d'écran de la roue inorganique. Les valeurs de $-\Delta E$ calculées sous COSMO ($\epsilon=78$) sont de l'ordre de 30 à 40 kcal/mole seulement (voir chapitre 3). Une dépense d'adaptation mutuelle supérieure aux valeurs calculées pour $n = 5$ et 6 pourrait donc rendre difficile la désolvation du précurseur, c'est-à-dire le déplacement du cluster d'eau entourant la roue inorganique $(\text{H}_2\text{O})_x@[\text{Mo}_{2x}]$, et correspondant à une stabilisation probablement supérieure à 17 kcal/mole pour $x = 6$.

Une autre option consiste à réduire l'énergie d'adaptation structurale du carboxylate en augmentant la taille de la roue molybdate. La condensation d'une roue $[\text{Mo}_m-(\text{CH}_2)_n(\text{COO})_2]^{2-}$ avec $n > 6$ et $m > 12$ à partir de $(\text{H}_2\text{O})_5@[\text{Mo}_{10}]$ se heurterait à plusieurs facteurs défavorables, par rapport aux trois complexes dodécamolybdates étudiés dans ce chapitre : i) augmentation du coût relatif de la désolvation ; ii) augmentation de l'énergie de cavitation, en raison de la plus grande taille moléculaire ; iii) augmentation de l'entropie due à la plus grande mobilité à l'intérieur du complexe d'une chaîne saturée correspondant à $n > 6$. Le complexe $[\text{Mo}_{14}-(\text{CH}_2)_7(\text{COO})_2]^{2-}$ a cependant été caractérisé, mais il est stabilisé par la présence de 3 molécules d'eau intramoléculaires pontant les deux groupements carboxylates par un réseau de liaisons hydrogènes fortes. Il est probable que ce réseau contribue également à réduire l'entropie de l'anion azelaate $[(\text{CH}_2)_7(\text{COO})_2]^{2-}$. Enfin, les 3 complexes de $[\text{Mo}_{16}]$ caractérisés à ce jour, $[\text{Mo}_{16}-(\text{PDA})_2]^{4+}$, $[\text{Mo}_{16}-(\text{IsoP})_2]^{4+}$ et $[\text{Mo}_{16}-(t\text{BuIsoP})_2]^{4+}$ encapsulent chacun deux dicarboxylates et bénéficient donc de 8 points d'ancrage et d'une enthalpie de complexation nettement supérieure à celle des complexes $[\text{Mo}_{12}-(\text{CH}_2)_n(\text{COO})_2]^{2-}$ (Chapitre 5).

2.4 Références

- [1] (a) E. Cadot, B. Salignac, S. Halut, F. Sécheresse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 611.
(b) E. Cadot, F. Sécheresse, *Chem Commun*, **2002**, 2189.
(c) B. Salignac, S. Riedel, A. Dolbecq, F. Sécheresse, E. Cadot. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10381.
(d) A. Dolbecq, E. Cadot, F. Sécheresse, *C. R. Acad. Sci. Serie IIC*, **2000**, 3, 193.
(e) S. Floquet, J. Marrot and E. Cadot, *C. R. Chimie*, **2005**, 8, 1067-1075.
- [2] Xue-Bin Wang, Jie Yang, Lai-Sheng Wang, *J. Phys. Chem. A.*, **2008**, 112, 172-175.
- [3] H. Jamet, S. A. Borshch, *New J. Chem.*, **2004**, 28, 490 – 494.
- [4] (a) T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, **1996**, 17, 490-519.
(b) T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, **1996**, 17, 520-552.
(c) T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, **1996**, 17, 553-586.
(d) T. A. Halgren and Robert B. Nachbar, *J. Comput. Chem.*, **1996**, 17, 587-615.
(e) T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, **1996**, 17, 616-641.
(f) D. Young, *Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, **2001**, Appendix A. A.1.6, 330.
- [5] J.-F. Lemonnier, S. Floquet, A. Kachmar, M.-M. Rohmer, M. Bénard, J. Marrot, E. Terazzi, C. Piguet, E. Cadot, *Dalton. Trans.*, **2007**, 3043-3045.
- [6] J. Hutter, A. Alvi, T. D. M. Bernasconi, S. Goedecker, D. Marx, M. Tuckerman, M. Parrinello, MPI fur Festkorperforschung and IBM Zurich Research Laboratory v3.3-3.3, **1995-1999**.

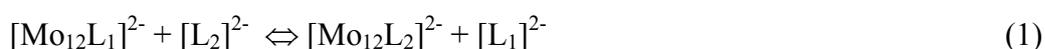
2.5 Publication

3 Les roues oxothiomydates assemblées autour de polycarboxylates à structure rigide

3.1 Introduction

Après la synthèse et la caractérisation de complexes dodécamolybdates cycliques assemblés par effet template autour de dicarboxylates à chaîne aliphatique, E. Cadot et al ont étendu leurs investigations à la synthèse de complexes host-guest analogues dans lesquels la structure de l'ion template est rendue rigide par une conjugaison polyénique ou aromatique. Les polycarboxylates utilisés pour la synthèse de ces complexes sont l'oxalate (Oxal), le malonate (Malo), le téréphthalate (TerP), le trimésate (Trim), le muconate (Muco), et le tétraméthyl-terephthalate (TMT) (Figure 3.1.1). A l'exception de l'oxalate et du malonate, qui favorisent la condensation d'un cycle à 8 atomes de molybdène (voir chapitre 4), tous les autres carboxylates rigides ont conduit dans les conditions standard de synthèse à des complexes de type $[R(COO)_n@Mo_{12}O_{12}S_{12}(OH)_{12}]^{n-}$, avec $n = 3$ pour le trimésate, $n = 2$ pour les autres carboxylates. Leur stabilité relative, leur structure cristalline et leur éventuel comportement dynamique en solution sont donc directement comparables à ceux des complexes dodécanucléaires assemblés autour des ligands dicarboxylates linéaires saturés subérate (Sub, C8), pimélate (Pim, C7) et adipate (Adip, C6) (Figure 2.2.1.1). Il en est de même des énergies de liaison entre le carboxylate et la roue inorganique, et des énergies d'activation liées aux modifications structurales subies par les fragments hôte et invité dans le processus d'adaptation mutuelle. Les informations apportées par la DFT et la dynamique moléculaire ab initio sur les propriétés électroniques et structurales des complexes à ligands flexibles, ainsi que sur l'origine de leurs différences de stabilité et le processus d'adaptation mutuelle hôte-invité (Chapitre 2) nous ont incité à étendre les investigations théoriques aux nouveaux complexes à structure rigide.

Il est intéressant de remarquer que la stabilisation des complexes supramoléculaires a été attribuée à des facteurs entropiques liés à une restriction conformationnelle du carboxylate lors de son encapsulation (entropie rotationnelle). Cette composante entropique, censée être plus importante pour les ligands rigides que pour les molécules à longue chaîne flexible, a été mise en avant pour expliquer l'ordre des stabilités observé par déplacement de l'équilibre



à partir de solutions équimolaires de $[\text{Mo}_{12}\text{L}_1]^{2-}$ et $[\text{L}_2]^{2-}$. Les résultats obtenus par la DFT sur les complexes de ligands à chaîne saturée (Chapitre 2) ont montré toutefois que l'ordre des stabilités

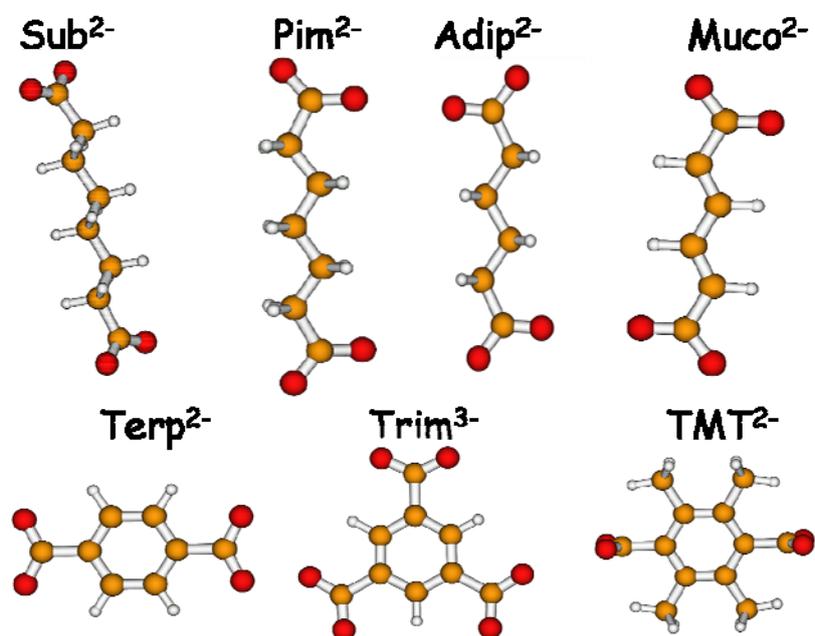
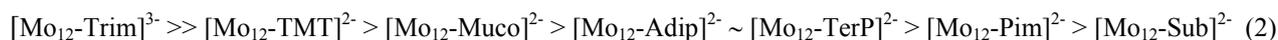


Figure 3.1.1 Structures moléculaires optimisées par la DFT en phase gazeuse pour les dicarboxylates Sub^{2-} , Pim^{2-} , Adip^{2-} , Muco^{2-} , TerP^{2-} , TMT^{2-} , et pour le tricarboxylate Trim^{3-}

observé était parfaitement reproduit par les variations d'enthalpie associées à la réorganisation structurale du template résultant de l'adaptation mutuelle des composantes host et guest. Il est clair que l'effet de cette adaptation structurale est inclus dans le concept d'entropie rotationnelle, mais que celui-ci prend en compte d'autres facteurs issus du comportement dynamique des fragments.

L'extension de la famille des carboxylates encapsulés dans une roue dodécamolybdate a permis d'étendre aux ligands rigides l'ordre observé des stabilités relatives et d'obtenir la séquence suivante :



Dans ce chapitre, nous nous proposons d'analyser les effets structuraux et énergétiques de l'adaptation mutuelle host/guest dans les complexes considérés isolés ou solvatés, de discuter l'ordre des stabilités relatives calculées par rapport à la séquence (2) et d'étudier l'influence sur

la stabilité globale de la présence d'une ou plusieurs molécule(s) d'eau éventuellement encapsulée(s) dans le plan moyen du cycle molybdate et du réseau de liaisons hydrogènes alors créé avec les groupements carboxylates. Au-delà des complexes dodécamolybdates, nous avons étendu cette étude aux dicarboxylates à 2 et 3 atomes de carbone, l'oxalate et le malonate $\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4$, qui du fait de leur petite taille, condensent par effet template une « coquille » réduite à 8 atomes de Mo. Ces deux complexes ont également été synthétisés et caractérisés à Versailles.

Dans une étude précédente, nous avons montré que l'inclusion des ligands organiques carboxyliques dans des cycles organométalliques nécessitait une adaptation mutuelle de la structure des fragments dans l'ensemble Host-Guest. La stabilité relative du complexe Host-Guest est alors conditionnée par l'encombrement du ligand dans le plan cycle, qui adopte pour ce qui est des chaînes les plus longues une structure repliée minimisant les interactions répulsives induites par les groupement méthylènes. Nos calculs ont montré déjà que les ligands en C7 et C8 encapsulés sont très flexibles et pourraient osciller en solution entre plusieurs conformations proches en énergie, selon un processus dynamique n'impliquant pas une dissociation du complexe. Par contre, le composé formé avec la chaîne adipate (C6) présente une rigidité conformationnelle nettement supérieure due au fait que le ligand s'insère dans la roue $[\text{Mo}_{12}]$ dans sa conformation la plus stable : le coût énergétique de l'adaptation structurale du ligand est donc minimal dans ce cas. Quant au cycle molybdate, les calculs ont démontré son extrême flexibilité, en évaluant à moins de 1 kcal/mol. le coût énergétique d'une déformation elliptique sensible (Rapport [(petit axe)/(grand axe)] = 0.81) par rapport à une structure D_{6h} .

Les structures expérimentales de cycles formés autour de ligands rigides montrent que ces carboxylates semblent s'adapter parfaitement au cycle inorganique, c'est-à-dire que leur conformation dans le complexe est analogue dans tous les cas à celle des anions libres. Pour ce qui est du cycle inorganique, la situation est plus complexe. Dans le cas du trimésate, la symétrie D_{3h} du ligand s'adapte parfaitement à l'apparence circulaire, correspondant à la symétrie D_{6h} du dodécamolybdate libre. Il en est de même pour l'ion terephthalate non substitué (TerP^{2-}), qui adopte dans le complexe une conformation plane, dans le plan moyen du cycle inorganique. En raison de l'encombrement du cycle phényle, aucune molécule d'eau n'est encapsulée dans le plan moléculaire et le complexe conserve une structure elliptique faiblement déformée, avec un rapport des axes proche de l'unité.

La caractérisation structurale du complexe monohydraté $H_2O@[Mo_{12}-Muco]^{2-}$ a mis en évidence un désordre affectant les molécules insérées à l'intérieur de la cavité. Le cycle inorganique adopte une symétrie locale C_{2v} qui engendre un désordre sur les atomes du ligand et sur l'oxygène de l'eau. L'optimisation géométrique effectuée montre que la chaîne C6 du muconate induit une déformation elliptique plus importante que pour $[Mo_{12}-TerP]^{2-}$, et la présence de la molécule d'eau entraîne un déplacement des axes de l'ellipse par rapport à la direction de la chaîne C6 :

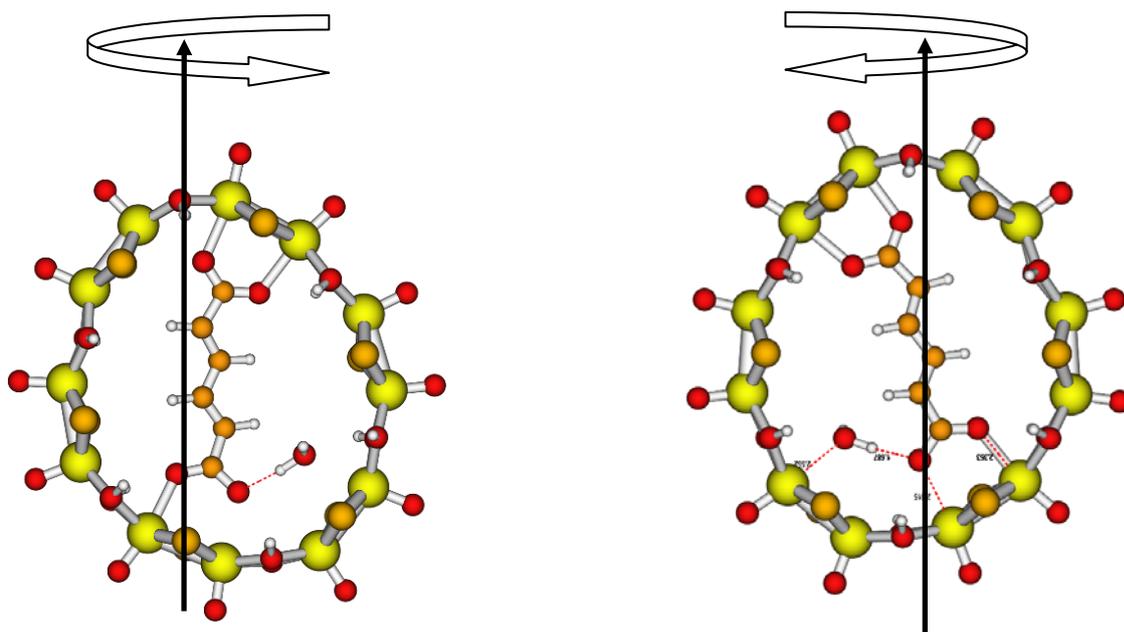
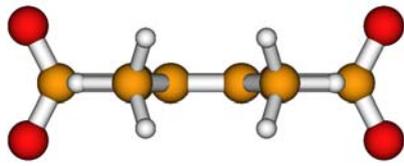
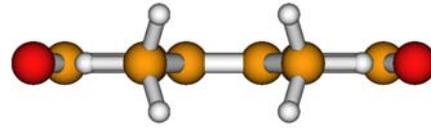


Figure 3.1.2 Structure optimisée de $H_2O@[Mo_{12}-Muco]^{2-}$ et représentation des deux formes générant le désordre observé dans la structure X.

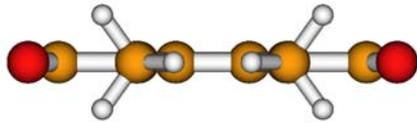
En ce qui concerne le tétraméthylterephthalate (TMT^{2-}), et contrairement au cas du terephthalate simple, le groupement phényle tétrasubstitué adopte une position perpendiculaire au plan des carboxylates, ces derniers restant coplanaires avec la « roue » molybdate pour assurer la liaison host-guest. Cette conformation, notée \perp correspond à la structure de l'ion libre, tout comme la conformation $//$ de $TerP^{2-}$. Les contacts stériques importants susceptibles d'affecter les substituants méthyles et les interactions électrostatiques $O\cdots H$ introduisent d'autres variantes conformationnelles ou modifient l'échelle des énergies relatives, comme indiqué ci-dessous :



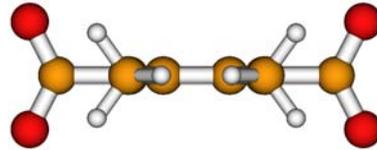
A : \perp , $\Delta E_{\text{calc}} = 0.0$ (forme observée)



B : $//$, $\Delta E_{\text{calc}} = +2.6$ kcal/mol.



C : $//$, $\Delta E_{\text{calc}} = +16.0$ kcal/mol.



D : \perp , $\Delta E_{\text{calc}} = +24.1$ kcal/mol

Figure 3.1.3 les 4 conformations calculées pour l'ion libre TMT^{2-} et leurs énergies relatives

Les valeurs de ΔE_{calc} correspondent à des calculs effectués sur les ions libres en phase gaz.

La conformation \perp adoptée par le TMT^{2-} tant pour l'ion libre que dans le complexe laisse toutefois suffisamment d'espace interne à l'intérieur de la roue molybdate pour insérer plusieurs molécules d'eau. La structure X du cristal a défini les positions de deux atomes d'oxygène dans le plan moléculaire, en position asymétrique entraînant une déformation spectaculaire du cycle $[Mo_{12}]$:

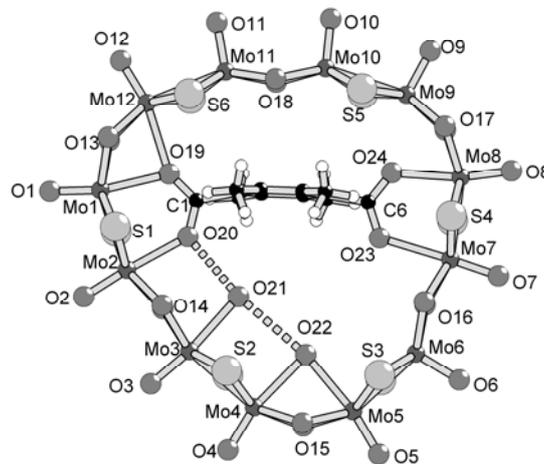


Figure 3.1.4 Structure X de $2H_2O@[Mo_{12}-TMT]^{2-}$

Les distances O...O sont compatibles avec l'existence de deux liaisons hydrogènes d'intensité très différente : une liaison forte entre l'oxygène O20 du carboxylate et la molécule d'eau O21 (O20...O21 = 2.261 Å) ; une liaison hydrogène classique entre les deux molécules d'eau (O21...O22 = 2.952 Å). Bien entendu, d'autres molécules d'eau apparaissent dans la structure cristalline de part et d'autre du plan du cycle et suggèrent l'existence d'un vaste réseau de liaisons hydrogènes enserrant l'ensemble du complexe par l'intermédiaire des groupements carboxylates, oxo, hydroxo et sulfido. Il en est d'ailleurs de même pour les systèmes host-guest pour lesquels aucune molécule d'eau n'a été caractérisée à l'intérieur du cycle. On devra donc supposer, en première approximation, que l'influence de ces molécules d'eau extérieures sur la stabilité de l'ensemble est identique pour tous les complexes dodécamolybdates dianioniques et restreindre la modélisation explicite aux molécules d'eau encapsulées. On verra plus loin que cette approximation, nécessaire à la définition d'un modèle, n'est sans doute pas entièrement satisfaisante.

Il est intéressant de noter que, lorsque la diffraction X définit pour les complexes [Mo₁₂-Carboxylate]²⁻ une structure non symétrique ou faiblement symétrique en raison de la présence d'une ou plusieurs molécules d'eau encapsulées, comme dans le cas de H₂O@[Mo₁₂-Adip]²⁻, H₂O@[Mo₁₂-Muco]²⁻, ou 2H₂O@[Mo₁₂-TMT]²⁻, la spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) en milieu DMSO ou D₂O doit être interprétée dans le sens d'une structure beaucoup plus symétrique en phase liquide, soit en raison d'une réorganisation structurale stable des molécules d'eau, soit du fait d'un processus dynamique rapide impliquant un échange des positions des molécules d'eau encapsulées. Ce processus pourrait éventuellement faire intervenir un échange avec les molécules d'eau extérieures au complexe.

3.2 Modélisation DFT : les composantes énergétiques calculées

Dans le cas le plus général d'un complexe formé d'une roue oxothiomolybdate (host) encapsulant dans le plan moyen des atomes métalliques un polycarboxylate (guest) et *n* molécules d'eau, l'énergie de liaison entre les différents fragments est définie par la différence ΔE entre l'énergie calculée pour l'état fondamental du complexe host-guest *n*-hydraté et l'énergie de chacun des fragments, calculée dans la configuration correspondant à son état fondamental à l'état libre :

$$\Delta E = E_{\min}(\text{host-guest}, n\text{H}_2\text{O}) - E_{\min}(\text{host}) - E_{\min}(\text{guest}) - E_{\min}(n\text{H}_2\text{O}) \quad (3)$$

Dans l'expression (3), les molécules d'eau encapsulées dans le complexe sont regroupées dans un fragment unique ayant la configuration de l'agrégat le plus stable constitué de n molécules d'eau. On notera que le terme ΔE ainsi défini ne recoupe pas exactement le bilan énergétique de formation d'un complexe host-guest de type dodécamolybdate. Le produit initial supposé formé avant complexation du carboxylate est en effet la roue hexahydratée $[\text{Mo}_{12}, 6\text{H}_2\text{O}]$. Il serait donc logique de tenir compte de l'énergie associée à la déshydratation du cycle, préalable à la formation du complexe. Celle-ci a été particulièrement difficile à évaluer, en raison du rôle des nombreuses molécules d'eau constituant la première couche de solvation hors du plan moléculaire. Une tentative a été effectuée à partir d'un modèle faisant intervenir 16 molécules d'eau. Ce modèle, encore imparfait, car insuffisant pour reproduire l'emplacement observé des six atomes d'oxygène encapsulés, a cependant conduit à un ordre de grandeur de 20 kcal/mole pour l'énergie de liaison entre la roue $[\text{Mo}_{12}]$ et trois agrégats cyclique d'eau : $(\text{H}_2\text{O})_6$ et $2(\text{H}_2\text{O})_5$.

Pour individualiser la contribution des fragments host et guest à la stabilité *relative* de l'ensemble – celle qui est déduite de l'observation et qui apparaît dans la séquence (2) – il est nécessaire de connaître et de comparer une composante désignée par $E_{\text{adjust}}(\text{fragment})$ correspondant à la différence entre l'énergie du fragment dans sa configuration d'équilibre, soit à l'état libre, soit à l'état solvatoé sous COSMO, et l'énergie du même fragment calculée sous les mêmes conditions, dans l'état fondamental du complexe :

$$E_{\text{adjust}}(\text{fragment}) = E_{\min}(\text{fragment}) - E^{\text{host-guest}}(\text{fragment}) \quad (4)$$

Selon cette définition, les termes E_{adjust} prennent en compte l'une des composantes de l'entropie rotationnelle discutée plus haut, à savoir le coût énergétique de l'adaptation structurale. Toutefois, cette approche ne fait pas la différence entre déformation globale et déformations locales. Par exemple, nous avons vu que le coût que la déformation en ellipse de la roue $[\text{Mo}_{12}]$ apparaît de l'ordre de la kcal/mole. Cependant, le calcul de $E_{\text{adjust}}[\text{Mo}_{12}]$ conduit à des valeurs comprises entre 36.6 et 39.4 kcal/mole pour tous les complexes dianioniques supposés non hydratés (Table 3.1). Ces valeurs élevées sont dues aux déformations induites par la complexation du ligand au voisinage immédiat du point d'attache des carboxylates. Elles résultent donc de déformations *locales*. La quasi-identité des valeurs

de $E_{\text{adjust}}[\text{Mo}_{12}]$ pour tous les ligands dicarboxylates confirme que les déformations globales, fonction de la forme et de l'encombrement variables des ligands, ont une incidence très faible. D'autre part, pour le trimésate, qui a 6 points d'attache au lieu de 4, la valeur de $E_{\text{adjust}}[\text{Mo}_{12}]$ augmente de 50% environ, à 57.8 kcal/mole (Table 3.1).

Si la simulation est effectuée sous COSMO, une autre composante de l'entropie rotationnelle, la différence des énergies de cavitation, est également englobée dans (3). Toutefois, les composantes proprement entropiques résultant de la différence de comportement dynamique entre les fragments supposés isolés d'une part, et réunis dans le complexe, d'autre part, ne sont pas incluses dans ce type de modèle. Une comparaison argumentée avec les résultats du modèle dynamique CPMD présenté dans une autre section de ce travail serait intéressante de ce point de vue.

En ce qui concerne les ligands invités, les valeurs de $E_{\text{adjust}}(\text{guest})$ sont généralement inférieures à 2 kcal/mole, sauf pour le trimésate (2.9 kcal/mole), pour les complexes hydratés (3 à 6 kcal/mole, en raison des déformations additionnelles induites sur les ligands par les liaisons hydrogènes) et pour les ligands flexibles pimélate (8.6 kcal/mole) et subérate (10.5 kcal/mole). Ces valeurs particulièrement élevées s'expliquent par le fait que la chaîne des groupements méthylènes adopte dans le complexe une géométrie plus ou moins proche d'un minimum local d'énergie pour le carboxylate libre. Dans ce cas, le coût de la déformation globale du ligand peut être assimilé à $E_{\text{rel}}(\text{guest})$, la différence entre le minimum global et ce minimum local, et calculé :

$$E_{\text{rel}}(\text{guest}) = E_{\text{min}}(\text{guest}) - E_{\text{min}}^{\text{host-guest}}(\text{guest}) \quad (5)$$

La valeur relativement élevée obtenue pour le pimélate (6.7 kcal/mole) et pour le subérate (5.3 kcal/mole) explique pour une bonne part la faible stabilité relative des deux complexes formés à partir de ces dicarboxylates (2).

Les modélisations effectuées sur les fragments avec COSMO ont mis en lumière un problème systématique : les optimisations géométriques effectuées sur des systèmes lacunaires même non chargés, tels que $[\text{Mo}_{12}]$ conduisent à une dissociation du complexe. Par contre, l'encapsulation d'un carboxylate et/ou de molécules d'eau individualisées restaure le comportement correct du processus d'optimisation. On pourrait en conclure que la

condensation des synthons dimolybdates n'est possible qu'en présence d'un réseau de liaisons hydrogènes ou un template anionique. Le calcul de ΔE a donc été modifié de façon à faire intervenir comme système de référence, non pas le fragment lacunaire $[\text{Mo}_{12}]$, mais le complexe hexahydraté $(\text{H}_2\text{O})_6@[\text{Mo}_{12}]$. L'équation [3] devient alors :

$$\Delta E = E_{\min}^{\text{solv}}(\text{host}, \text{guest}) - E_{\min}^{\text{solv}}(\text{Mo}_{12}, [\text{H}_2\text{O}]_6) - E_{\min}^{\text{solv}}(\text{guest}) + E_{\min}^{\text{solv}}(\text{H}_2\text{O})_6 \quad (6)$$

Des résultats sensiblement cohérents ont été obtenus par l'application de ce modèle à l'ensemble des complexes polyanioniques non-hydratés. Par contre, des problèmes se sont posés lors de l'application de COSMO aux complexes hydratés, pour lesquels l'équation (6) doit être réécrite de la façon suivante :

$$\Delta E = E_{\min}^{\text{solv}}(\text{host}, \text{guest}, n\text{H}_2\text{O}) - E_{\min}^{\text{solv}}(\text{Mo}_{12}, [\text{H}_2\text{O}]_6) - E_{\min}^{\text{solv}}(\text{guest}) + E_{\min}^{\text{solv}}(\text{H}_2\text{O})_{6-n} \quad (7)$$

Ces problèmes paraissent liés à la cohérence des calculs de l'énergie de solvation effectués sur des agrégats d'eau de taille variable. En raison de ces problèmes, l'option COSMO n'a pas été appliquée aux complexes hydratés.

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Les complexes octomolybdates

Une première comparaison entre les deux complexes de $[\text{Mo}_8]$ caractérisés, $[\text{Mo}_8\text{-Malo}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_8\text{-Oxal}]^{2-}$ donne une bonne illustration des facteurs susceptibles d'influencer la stabilité relative des complexes.

Le complexe $[\text{Mo}_8\text{-Oxal}]^{2-}$ sera la référence : la structure du dicarboxylate libre paraît tout à fait adaptée à une insertion dans le cycle octamolybdate. Les énergies d'ajustement géométrique du ligand (1.5 kcal/mole) et du cycle (28.0 kcal/mole) sont particulièrement faibles, et l'énergie d'interaction $|\Delta E|$ calculée pour le complexe isolé atteint la valeur de 179.5 kcal/mole, qui représente la valeur la plus importante obtenue pour l'ensemble des complexes étudiés, à l'exception de $[\text{Mo}_{12}\text{-Trim}]^{3-}$, favorisé en raison de ses 6 sites de liaison. On notera que, dans les roues $[\text{Mo}_8]$, chaque groupement carboxylate est à distance de liaison de 4 atomes métalliques, alors que dans les roues $[\text{Mo}_{12}]$, chaque oxygène du ligand ne peut

cibler le plus souvent qu'un seul atome métallique. Les deux types de complexes ne sont donc pas directement comparables : les distances Mo-O sont plus courtes dans les dodécamolybdates, et induisent des déformations locales plus importantes du squelette inorganique. Mais les liaisons impliquant l'ensemble des atomes métalliques avec un $E_{\text{adjust}}[\text{Mo}_8]$ plus faible, au moins pour $[\text{Mo}_8\text{-Oxal}]^{2-}$, l'ordre de grandeur des énergies de liaison calculées est nettement supérieur.

Le malonate diffère de l'oxalate par l'adjonction d'un groupement méthylène pontant les fonctions carboxylates. On peut donc prévoir que la chaîne C3 se trouve à l'étroit dans la cycle à 8Mo. En effet, l'angle C-C-C est notablement plus petit que dans le malonate libre et l'énergie d'ajustement correspondante est élevée: 7.2 kcal/mol. D'autre part, les groupements $(\text{COO})^-$ s'approchent assez près des métaux (Mo-O = 2.41 Å et 2.50 Å; contre 2.47 Å et 2.69 Å pour l'oxalate) ce qui entraîne une augmentation importante de l'énergie d'ajustement du cycle (44.3 kcal.mol⁻¹). L'évolution de l'énergie de stabilisation totale ΔE reflète ces contraintes stériques : à 151.2 kcal/mole, elle est inférieure de 28 kcal/mol à celle de l'oxalate, mais reste néanmoins supérieure aux $|\Delta E|$ calculés pour tous les dodécamolybdates complexés, à l'exception de $[\text{Mo}_{12}\text{-Trim}]^{3-}$ (Table 3.1).

Table 3.1 *Résumé des calculs DFT. Chaque complexe est défini par son énergie d'assemblage ΔE , les énergies d'ajustement du cycle inorganique et du ligand et le nombre noté N de conformations de plus basse énergie compatible avec le complexe hôte-invité.*

	ΔE^a	E_{adjust} (host)	E_{adjust} (guest)	E_{rel} (guest)	N	ΔE (solvated)
$[\text{Mo}_8\text{-Oxal}]^{2-}$	-179.5	28.0	1.5	0	1	
$[\text{Mo}_8\text{-Malo}]^{2-}$	-151.2	44.3	7.2	0	1	
$[\text{Mo}_{12}\text{-Sub}]^{2-}$	-130.0	+39.1	+10.5	5.3	26	-34.6
$[\text{Mo}_{12}\text{-Pim}]^{2-}$	-136.1	+39.4	+8.6	6.7	12	-37.2
$[\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-}$	-146.3	+38.3	+1.8	0	4	-41.9
$\text{H}_2\text{O}@[\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-}$ (exp.) ^a	-146.0	+40.5	+3.1	0	4	
$\text{H}_2\text{O}@[\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-}$ (opt.) ^a	-150.6	+39.0	+3.4	0	4	
$[\text{Mo}_{12}\text{-TerP}]^{2-}$ (//)	-140.9	+37.8	+1.4	0	1	-37.2
$[\text{Mo}_{12}\text{-TerP}]^{2-}$ (⊥)	-131.5	+36.6	+9.9	8.7	1	-29.7
$[\text{Mo}_{12}\text{-Muco}]^{2-}$	-142.4	+39.0	+1.5	0	1	-40.5

H ₂ O@[Mo ₁₂ -Muco] ²⁻ (exp.) ^a	-143.1	+40.6	+2.5	0	1	
H ₂ O@[Mo ₁₂ -Muco] ²⁻ (opt.) ^a	145.8	+40.5	+3.6	0	1	
2H ₂ O@[Mo ₁₂ -Muco] ²⁻	-143.0	+42.2	+4.9	0	1	
[Mo ₁₂ -TMT] ²⁻	-138.6	+38.3	+1.3	0	4	-26.0
2H ₂ O@[Mo ₁₂ -TMT] ²⁻ (asym.) ^b	-145.4	+41.3	+3.5	0	4	
2H ₂ O@[Mo ₁₂ -TMT] ²⁻ (sym.) ^b	-147.9	+39.56	+3.4	0	4	
3H ₂ O@[Mo ₁₂ -TMT] ²⁻	-150.7	+40.9	+3.6	0	4	
[Mo ₁₂ -Trim] ³⁻	-238.4	+57.8	+2.9	0	1	-54.4

^a exp. : configuration observée ; opt. : configuration optimale. ^b disposition symétrique ou asymétrique des deux molécules d'eau (voir Fig. 3.1.4)

3.3.2 Les complexes dodécamolybdates encapsulant des ligands rigides

Nous avons effectué dans un premier temps une optimisation de géométrie sur les complexes [Mo₁₂-TMT]²⁻, [Mo₁₂-Muco]²⁻ et [Mo₁₂-TerP]²⁻ (conformations coplanaire et perpendiculaire du cycle phényle par rapport au plan moléculaire) sans tenir compte des molécules d'eau encapsulées dont le(s) atome(s) d'oxygène ont été détectés dans la structure X des deux premiers complexes. Dans les trois cas, les énergies d'ajustement structural des ligands sont très faibles, de l'ordre de 1.5 kcal/mole. Comme discuté plus haut, les valeurs de E_{adjust(host)} sont également du même ordre (38-39 kcal/mole), et comme on peut s'y attendre, les écarts entre les énergies de stabilisation calculées restent inférieurs à 4 kcal/mole. La comparaison du classement des stabilités relatives ainsi obtenu avec l'observation apparaît aléatoire, d'autant que l'adipate, un carboxylate a priori non rigide, mais qui se comporte comme tel en raison de l'adéquation de sa structure la plus stable avec la roue [Mo₁₂], conduit selon les calculs à un complexe nettement plus stable que les trois autres :

$$\text{Calculé: } [\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-} > [\text{Mo}_{12}\text{-Muco}]^{2-} > [\text{Mo}_{12}\text{-TerP}]^{2-} > [\text{Mo}_{12}\text{-TMT}]^{2-} \quad (8)$$

$$\text{Observé: } [\text{Mo}_{12}\text{-TMT}]^{2-} > [\text{Mo}_{12}\text{-Muco}]^{2-} > [\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-} > [\text{Mo}_{12}\text{-TerP}]^{2-} \quad (9)$$

Seul, le tricarboxylate Trim³⁻ conduit à un complexe que le calcul confirme être nettement plus stable que tous les autres, en raison de ses trois fonctions carboxylates (Table 3.1).

Les simulations effectuées sous COSMO ne modifient pas l'ordre obtenu en (8), mais introduisent un écart énergétique important et difficilement explicable entre [Mo₁₂-TerP]²⁻ et

$[\text{Mo}_{12}\text{-TMT}]^{2-}$. Nous supposons qu'une erreur systématique intervient dans la comparaison entre la conformation perpendiculaire du phényle substitué dans TMT et la structure quasiment plane des trois autres complexes, mais cette erreur ne se manifeste pas dans la comparaison entre les formes // et \perp de $[\text{Mo}_{12}\text{-TerP}]^{2-}$. L'information importante apportée par les calculs COSMO concerne la diminution dramatique des énergies de liaison calculées en milieu solvaté (Table 3.1). Cette chute des valeurs calculées de ΔE provient pour l'essentiel de la différence entre l'énergie de solvation importante des ions carboxylates libres et l'énergie de solvation beaucoup plus faible calculée dans le complexe en raison de l'effet d'écran apporté par la roue molybdate.

3.3.3 Influence des molécules d'eau encapsulées : l'exemple de $[\text{Mo}_{12}\text{-TMT}]^{2-}$

Il est évident que la présence dans le complexe des groupements carboxylates induit un réseau de liaisons hydrogènes fortes avec les molécules d'eau présentes dans le milieu. La présence, lorsque la structure du ligand s'y prête, d'une ou deux molécules d'eau insérées à l'intérieur de la roue est révélatrice à cet égard. Nous avons donc inclus ces molécules d'eau dans le processus d'optimisation géométrique, en partant de la position observée pour les atomes d'oxygène et en disposant les protons de façon à optimiser les contacts O...H. Compte tenu de la labilité de ces molécules d'eau suggérée par la spectroscopie RMN en solution, d'autres configurations, plus symétriques, ont également été testées. A cet égard, l'exemple le plus complet concerne $[\text{Mo}_{12}\text{-TMT}]^{2-}$, dans lequel deux molécules d'eau disposées de façon asymétrique ont été caractérisées (Figure 3.3.3.1)

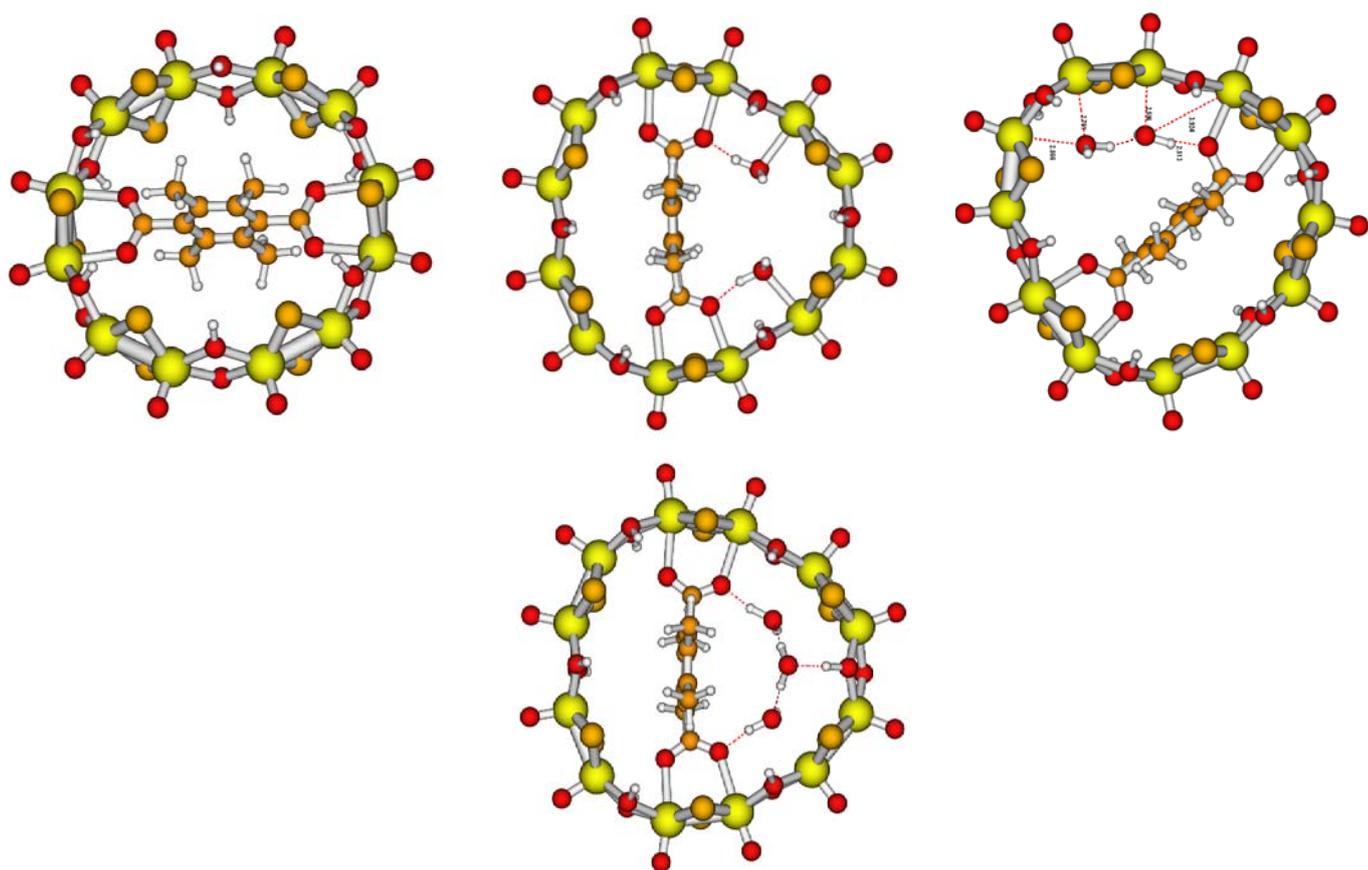


Figure 3.3.3.1. En haut : Structures optimisées pour $[Mo_{12}\text{-TMT}]^{2-}$, $2H_2O@[Mo_{12}\text{-TMT}]^{2-}$ (conformations symétrique et non symétrique). En bas : insertion d'une troisième molécule d'eau non coplanaire dans une structure symétrique.

La structure asymétrique optimisée pour $2H_2O@[Mo_{12}\text{-TMT}]^{2-}$ confirme l'existence d'une liaison hydrogène forte impliquant l'oxygène d'un groupement carboxylate. L'autre atome d'hydrogène est sensiblement perpendiculaire au plan moyen. La seconde molécule d'eau donne lieu à une interaction $O\cdots H\cdots O$ avec la première. La position optimisée des deux atomes d'oxygène reste compatible avec une coordination Mo-O, en dépit de distances assez longues (2.60 et 2.78 Å). La stabilisation globale est sensible : ΔE passe de -138.6 kcal/mole pour le complexe anhydre à -145.4 kcal/mole pour le complexe dihydraté dans la structure observée.

Une autre structure dihydratée, correspondant à une symétrie C_{2v} , bénéficie de liaisons hydrogènes fortes avec chacun des groupements carboxylates (Figure 3.3.3.1). La stabilisation calculée (par rapport aux fragments incluant un dimère de l'eau) est effectivement légèrement plus importante que pour la configuration observée. Il s'avère surtout que les deux molécules

d'eau sont idéalement placées pour former un réseau continu de liaisons hydrogènes joignant les deux groupements carboxylates par l'insertion d'une troisième molécule d'eau placée hors du plan, mais conservant au complexe un plan de symétrie (Figure 3.3.3.1, bas). On notera que la molécule d'eau additionnelle interagit également avec l'un des groupements hydroxo pontants du molybdate. Dans cette conformation, la valeur de $-\Delta E$ (150.7 kcal/mole toujours calculée par rapport aux fragments de référence incluant un *trimère* de l'eau dans sa conformation la plus stable) augmente de plus de 5 kcal/mole par rapport au complexe dihydraté dans la forme observée. Ces résultats mettent en évidence :

- l'importance des molécules d'eau encapsulées pour différencier la stabilité relative des roues $[Mo_{12}]$ complexées par des ligands rigides ;
- la nécessité de tenir compte individuellement de certaines des molécules d'eau extérieures au plan du cycle, susceptibles de stabiliser un réseau de liaisons hydrogènes notablement plus stable que celui formé dans un agrégat d'eau isolé comportant le même nombre de molécules ;
- la multiplicité des conformations possibles pour l'agrégat d'eau entourant le complexe, ce qui rend hautement probable l'existence de processus d'échange dynamique en solution conduisant à une symétrisation de la structure du complexe à l'échelle de temps de la spectroscopie RMN.

On notera cependant la difficulté qui consiste à modéliser un réseau de liaisons hydrogènes impliquant plus de 4 molécules d'eau, même connaissant la position cristallographique des atomes d'oxygène. En effet, un tel réseau comporte des minima locaux multiples dépendant de la position des atomes d'hydrogène dans la structure d'essai, position qui n'est pas accessible à la diffraction X. En dépit de quelques tentatives effectuées à l'aide du logiciel ADF, il apparaît que seule une approche dynamique serait susceptible de traiter correctement ce problème.

3.3.4 Hydratation des autres complexes à ligands rigides et bilan

La structure cristalline de $[Mo_{12}\text{-Adip}]^{2-}$ est représentative du problème exposé ci-dessus. Le complexe comporte une molécule d'eau insérée dans le plan moléculaire, mais disposée de telle sorte qu'aucune liaison hydrogène directe ne soit possible avec les groupements carboxylates (Figure 3.3.4.1).

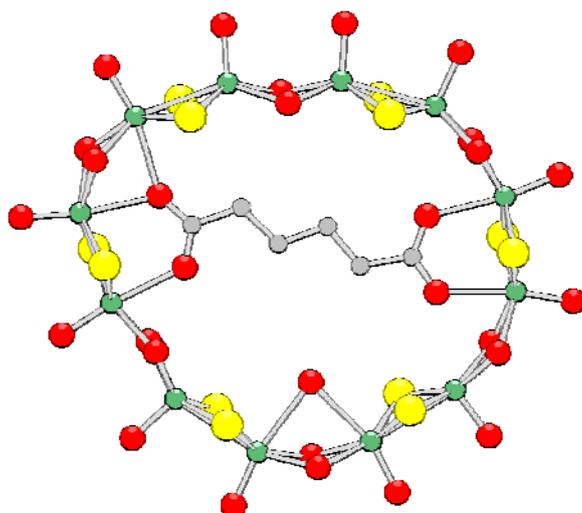


Figure 3.3.4.1 Structure observée de $H_2O@[Mo_{12}\text{-Adip}]^{2-}$

Compte tenu de l'augmentation significative des énergies d'ajustement du host et du guest, la présence de cette molécule d'eau – supposée isolée - n'induit aucune stabilisation supplémentaire. Par contre, le déplacement de cette molécule d'eau vers un groupement carboxylate (Figure 3.3.4.2-b) accroît la stabilité de l'ensemble de 4.6 kcal/mole, à 150.6 kcal/mole (Table 3.1). On peut dès lors supposer que cette valeur de $-\Delta E$ représente une borne inférieure et qu'une prise en compte de l'hydratation périphérique du complexe stabiliserait la structure observée par l'intermédiaire de ponts vers les carboxylates. Cette approche n'a pas été tentée, pour les raisons indiquées plus haut.

Le même problème se pose pour $H_2O@[Mo_{12}\text{-Muco}]^{2-}$. La plus grande stabilité est obtenue pour une position de la molécule d'eau interne proche d'un carboxylate, en contradiction avec la structure observée. Toutefois, l'accroissement de $-\Delta E$ reste faible (2.7 kcal/mole pour une valeur de $-\Delta E$ égale à 145.8 kcal/mole). Une structure di-hydratée a été proposée pour expliquer la symétrie moléculaire déduite des spectres RMN en solution. La valeur de $-\Delta E$ calculée pour cette structure (143.0 kcal/mole, Figure 3.3.4.2-e) indique qu'elle ne saurait être exclue a priori.

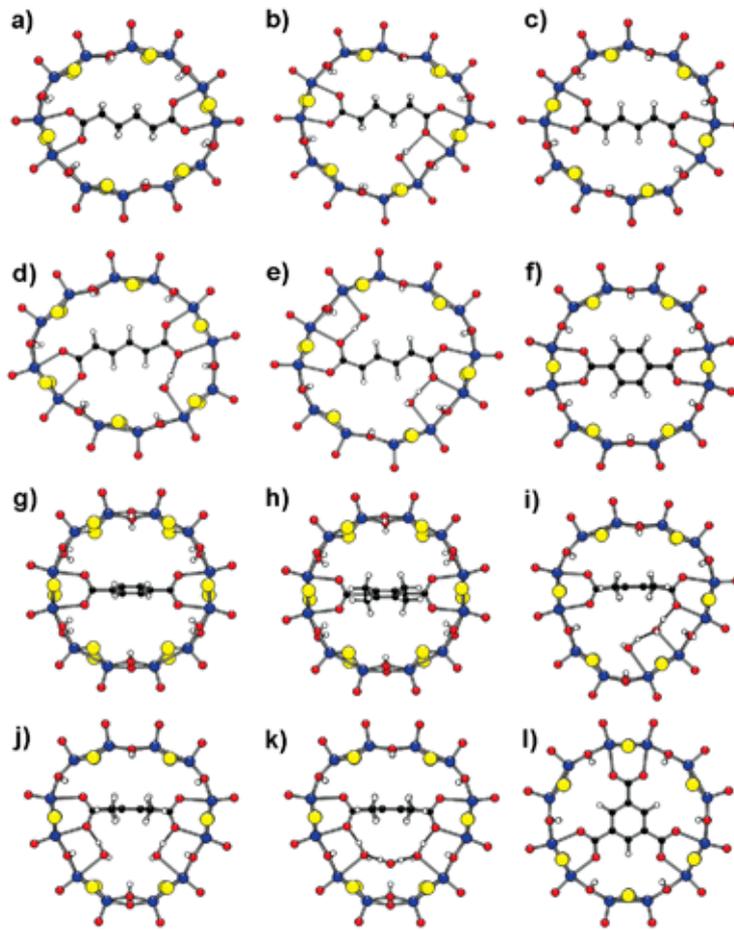


Figure 3.3.4.2 Géométries optimisées en phase gaz pour les complexes à ligands rigides : (a) $[Mo_{12}\text{-Adip}]^{2-}$, (b) $H_2O@[Mo_{12}\text{-Adip}]^{2-}$ (opt.) (c) $[Mo_{12}\text{-Muco}]^{2-}$, (d) $H_2O@[Mo_{12}\text{-Muco}]^{2-}$, (e) $2H_2O@[Mo_{12}\text{-Muco}]^{2-}$, (f) $[Mo_{12}\text{-TerP}]^{2-}$ (//), (g) $[Mo_{12}\text{-TerP}]^{2-}$ (\perp), (h) $[Mo_{12}\text{-TMT}]^{2-}$, (i) $2H_2O@[Mo_{12}\text{-TMT}]^{2-}$ (non symétrique), (j) $2H_2O@[Mo_{12}\text{-TMT}]^{2-}$ (symétrique), (k) $3H_2O@[Mo_{12}\text{-TMT}]^{2-}$, (l) $[Mo_{12}\text{-Trim}]^{2-}$

Si nous considérons maintenant les valeurs maximales de $-\Delta E$ compte tenu des modèles d'hydratation, même imparfaits, exposés ci-dessus, nous obtenons l'ordre suivant pour les stabilités calculées :



Une comparaison avec l'ordre des stabilités observé en solution:



montre que le calcul conduit, en dépit de l'imperfection des modèles hydratés, à un ordre très proche de l'observation, la différence étant réduite à une seule inversion, entre $[\text{Mo}_{12}\text{-Muco}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-}$. Ce résultat confirme bien entendu l'importance de l'hydratation, en premier lieu à l'intérieur, mais aussi à l'extérieur du complexe (première couche de solvation) dans la stabilité relative des complexes à ligands rigides.

3.4 Conclusion

Ce chapitre discute les résultats obtenus à partir d'optimisations géométriques effectuées sur plusieurs complexes polyoxothiomolybdates formés par effet template autour de polycarboxylates à structure rigide, en raison d'une conjugaison polyénique ou aromatique. Ces résultats complètent l'étude des stabilités relatives effectuées sur les complexes formés autour de ligands dicarboxylates à chaîne saturée flexible. Contrairement aux précédents, les ligands rigides ne disposent pas d'un potentiel d'adaptabilité structural dû à l'existence de minima locaux de faible énergie relative. C'est donc l'extension spatiale du carboxylate rigide qui impose la taille du cycle inorganique dont la condensation va conduire au complexe. L'oxalate et la malonate, deux dicarboxylates de petite taille, vont ainsi générer les complexes octomolybdates $[\text{Mo}_8\text{-Oxal}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_8\text{-Malo}]^{2-}$, qui présentent un fort potentiel de liaison host-guest en raison de la courbure importante du cycle qui permet à l'ensemble des atomes métalliques de participer aux liaisons avec les groupements carboxylates. Dans le cas de $[\text{Mo}_8\text{-Malo}]^{2-}$, l'adjonction d'un groupement méthylène en pont affaiblit toutefois l'adaptation mutuelle du ligand et du cycle inorganique. La plupart des ligands utilisés pour les synthèses conduisent à des roues $[\text{Mo}_{12}]$. Le ligand trimésate génère le complexe le plus stable, en raison de ses 6 points d'attache avec le cycle inorganique. Abstraction faite des molécules d'eau souvent présentes dans la structure cristalline, les ligands dicarboxylates rigides conduisent à des énergies de complexation très semblables. Cela provient de la grande flexibilité du cycle $[\text{Mo}_{12}]$, susceptible d'adopter au prix d'une dépense énergétique de l'ordre de la kcal/mole une forme nettement elliptique ou même irrégulière du fait de la présence d'une ou plusieurs molécules d'eau encapsulées avec le ligand. En dernière analyse, ce sont ces molécules d'eau, et le réseau de liaisons hydrogènes fortes qu'elles peuvent – ou non – former à l'intérieur même du complexe avec les groupements carboxylates qui vont conditionner leur stabilité relative. Le cas de $[\text{Mo}_{12}\text{-TMT}]^{2-}$ apparaît particulièrement significatif à cet égard. Supposé anhydre, ce complexe apparaît, selon les calculs DFT, parmi

les moins stables. Toutefois, l'introduction dans le modèle des deux molécules d'eau encapsulées caractérisées par la structure X renforce considérablement sa stabilité, et la possibilité d'obtenir en solution un réseau à trois molécules d'eau pontant les deux groupements carboxylates permet d'expliquer les résultats expérimentaux, montrant qu'il est le plus stable des complexes dodécamolybdates, après celui du trimésate. Cependant, il est probable que les réseaux de liaisons hydrogènes sont beaucoup plus étendus et font intervenir l'ensemble de la première couche de solvation, impliquant par conséquent des molécules d'eau situées hors du plan moyen du complexe. En dépit de la qualité des structures X, et des informations obtenues par la spectroscopie RMN en solution, ces réseaux restent mal définis, en raison de l'absence d'information sur la position des protons. La détermination des structures par diffraction neutronique et la simulation dynamique de la première couche de solvation en solution seraient nécessaires pour préciser leur organisation.

3.5 Publication

4 Modélisation de transferts protoniques dans les roues oxothiomolybdates Mo₈

4.1 Introduction

La présence d'ions oxalates agissant comme template dans un milieu contenant le précurseur cationique $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_6\}^{2+}$ conduit à la condensation de 4 molécules de précurseur autour de l'oxalate. Dans le complexe $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ (noté $\{\text{Mo}_8\text{Ox}\}^{2-}$) ainsi formé, les quatre unités dinucléaires $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ sont connectées deux à deux par un double pont hydroxo, conduisant, comme pour les autres cycles oxothiomolybdates, à l'alternance de distances Mo-Mo intrafragment courtes correspondant à des liaisons simples métal-métal (Mo-Mo = 2.8136(6) Å), et interfragment longues (~3.2 Å) correspondant à une absence de liaison. La charpente inorganique neutre encercle l'ion oxalate en adoptant un angle Mo-Mo-Mo moyen de 135 degrés. Chaque atome d'oxygène de l'anion oxalate ponté deux centres métalliques voisins via deux liaisons Mo-O de longueur équivalente (2.470(3)-2.509(3) Å). La présence du dianion dans la cavité complète l'environnement octaédrique des huit centres métalliques. L'association entre entités $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ s'effectue donc par partage d'une face d'octaèdre.

Des études de voltamétrie cyclique et de coulométrie effectuées sur $\text{Li}_2(\text{Mo}_8\text{Ox})$ dans le diméthylformamide (DMF) en présence d'acide perchlorique – complètement dissocié dans le DMF – et d'autres acides plus faibles ont mis en évidence une activité électro-catalytique correspondant à la réduction des protons en dihydrogène et aboutissant à la consommation complète des protons présents, sans décomposition du complexe. Ce comportement, de même que la parfaite réversibilité et l'efficacité observée du processus catalytique, apparente $\{\text{Mo}_8\text{Ox}\}^{2-}$ aux catalyseurs de synthèse construits à partir de sulfures de molybdène^[1,2] ou de complexes dinucléaires du fer et visant à reproduire l'activité biocatalytique des hydrogénases microbiennes.^[3-9]

Les études expérimentales de l'activité électrocatalytique ont conduit à postuler un mécanisme en trois étapes :

- 1) protonation d'un des sites basiques de la molécule
- 2) migration du proton vers un groupement carboxylate et décoordination partielle du template
- 3) génération et coordination d'un hydrure sur le centre molybdique vacant, suivi de la formation du dihydrogène par captation du proton. Le départ de la molécule de H₂ induit la recoordination de l'oxalate.

4.2 Détermination des sites de protonation de $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$

L'examen de la structure du complexe met en évidence la multiplicité des sites possibles pour une protonation (Figure 4.2.1, gauche) :

1. sites sulfido pontés par un groupement carboxylate (4 sites équivalents) ;
2. sites sulfido faisant face à la liaison C=C (4 sites) ;
3. sites oxo terminaux, liaisons Mo=O plutôt parallèles à la liaison C=C (4 sites) ;
4. sites oxo terminaux, liaisons Mo=O plutôt perpendiculaires à la liaison C=C (4 sites) ;
5. sites hydroxo pontants (8 sites)
6. oxygènes des groupements carboxylates (4 sites).

La modélisation DFT des divers processus possibles pour la protonation de $\{\text{Mo}_8\text{O}_x\}^{2-}$ en solution (option COSMO) a mis en évidence la quasi équivalence de ces 28 sites en termes d'énergie de protonation. La protonation du complexe isolé ou solvaté dans l'eau (constante diélectrique $\epsilon = 78$) est la plus favorable sur les sites carboxylates. La protonation sur l'un de ces 4 sites équivalents entraîne la décomplexation de l'oxygène et son déplacement hors du plan moléculaire moyen, en accord avec le mécanisme proposé. L'écart énergétique entre la protonation sur ces sites et sur les sites les moins favorables se réduit de 12 kcal.mol^{-1} pour le complexe isolé à moins de 5 kcal.mol^{-1} pour le complexe en milieu aqueux. Les énergies relatives ΔE_p associées à la protonation sur les différents sites, pour le complexe isolé ou solvaté, sont données dans la Table 2 de l'article joint.

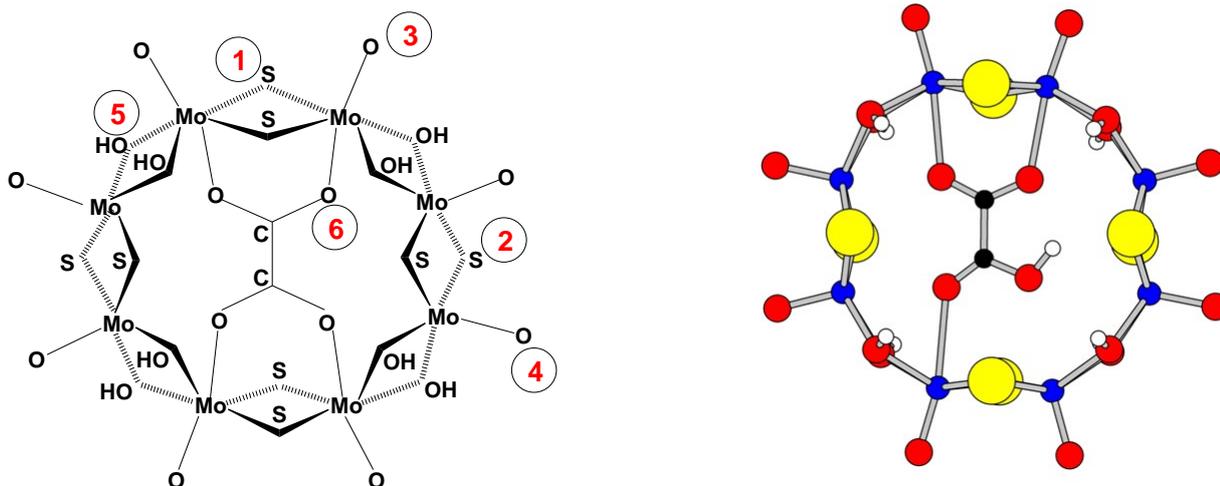


Figure 4.2.1 Schéma des sites possibles pour une protonation du cycle molybdique $[\text{Mo}_8\text{O}_x]^{2-}$ (gauche), et géométrie optimisée pour la protonation sur un site carboxylate (droite)

On peut expliquer ce resserrement des écarts sous l'influence du solvant par un effet de compensation entre l'attraction électrostatique relativement forte des groupements carboxylates et leur accessibilité réduite à l'intérieur de la cavité. Une modélisation effectuée avec la constante diélectrique du DMF ($\epsilon = 38$) conduit même à une interversion de stabilités relatives au profit des sites oxo terminaux opposés aux carboxylates (sites 3), mais l'écart énergétique entre les différents sites se réduit encore à $\sim 3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. On peut donc envisager un comportement dynamique du proton, susceptible de se déplacer rapidement d'un site à l'autre. La proximité de tous ces points d'attraction nucléophiles permet également d'envisager un effet coopératif sur le potentiel électrostatique favorisant l'approche du proton perpendiculairement au cycle Mo_8 . Le fait de considérer l'ensemble du complexe comme une entité nucléophile sans site de fixation réellement individualisé pourrait donc être à l'origine de son activité dans la formation de H_2 . L'hypothèse de sauts rapides du proton entre les divers sites – avec un temps de résidence peut-être plus important sur les sites carboxylates en raison de la valeur minimale de ΔE_p – peut donc être envisagée. Une telle délocalisation dynamique pourrait expliquer le résultat négatif des études RMN effectuées dans le DMF à température ambiante et à 220K quant à la caractérisation et à l'identification d'une espèce protonée.

Des calculs ont été effectués dans le but d'évaluer l'énergie de protonation absolue en phase hydratée, en représentant le proton sous la forme d'un agrégat $[\text{H}_3\text{O}]^+$ trihydraté. Le processus de protonation correspondrait à l'équation suivante, chacun des « réactants » et des « produits » étant calculé séparément dans un environnement hydraté modélisé par COSMO :



Ces calculs ont conduit à un processus de protonation fortement endothermique ($\sim 1 \text{ eV}$), en contradiction par conséquent avec l'observation. Ce résultat doit être attribué à un biais méthodologique, dû au fait que les réactants sont des espèces fortement chargées qui accumulent une énergie de solvation calculée beaucoup plus importante que l'espèce protonée monoanionique obtenue. Seul est valide par conséquent le résultat des calculs conduisant aux énergies de protonation *relatives*, qui résultent d'une comparaison entre espèces de charge identique.

La géométrie optimisée des complexes protonés sur les différents sites possibles est représentée dans la Figure 4.2.2. On remarquera sur la plupart de ces représentations les effets de la brisure de la symétrie D_{2h} du complexe isolé induite par la protonation. Comme indiqué plus haut, la propagation de cette brisure de symétrie à l'ensemble du complexe est particulièrement remarquable dans le cas de la protonation sur un site carboxylate : l'atome d'oxygène protoné est décoordonné et déplacé de 0.6Å hors du plan moyen du complexe. La coordination de l'oxygène voisin est également affaiblie, alors que celle du groupement carboxylate opposé se trouve renforcée. En ce qui concerne les autres sites, on notera que la protonation sur le soufre entraîne induit une déformation elliptique du complexe lorsque l'atome protoné est ponté par le carboxylate, et un déplacement de la coordination des carboxylates lorsque le soufre est face à la liaison C=C. Ces déformations soulignent l'existence d'une synergie entre les sites nucléophiles voisins et sont susceptibles de faciliter encore le transfert du proton d'un site à l'autre.

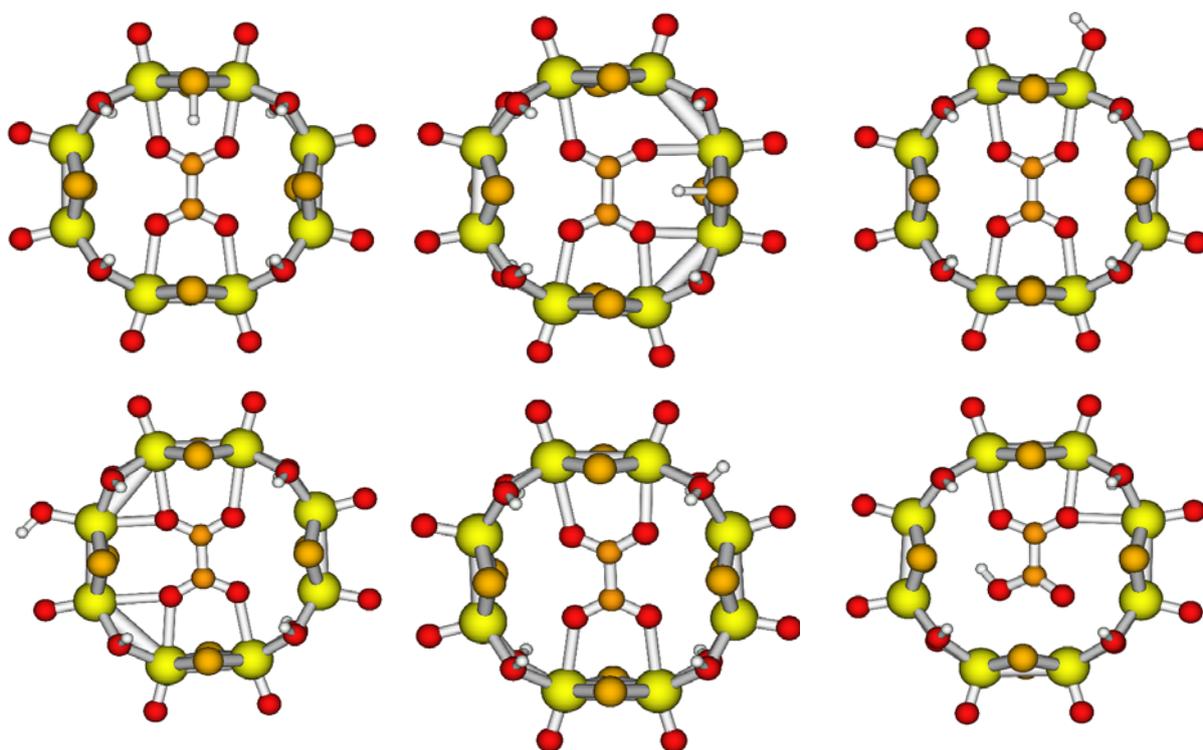


Figure 4.2.2 Structures moléculaires optimisées par la DFT en phase gazeuse de l'anion $\{Mo_8Ox\}^{2-}$ après la protonation

4.3 Les roues oxothiomoalybdiques à basse nucléarité, récepteurs cationiques en milieu basique : Modélisation du complexe dianionique $\text{Cs}_2[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})]$

La plupart des complexes oxothiomoalybdiques synthétisés par le groupe de Versailles et modélisés dans le cadre de ce travail sont des récepteurs anioniques, en ce sens que les fragments élémentaires dicationiques $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se condensent en présence d'anions hydroxo ou dicarboxylates, donnant naissance dans ce dernier cas à des complexes host-guest organisés autour et en fonction du « template » dianionique. E. Cadot et al ont montré qu'en milieu aqueux et en présence d'une base forte et de cations Cs^+ , le cycle neutre $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5]$ se réorganise et subit une déprotonation partielle des molécules d'eau internes. Le produit obtenu est le complexe *dianionique* $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, qui peut alors fixer deux cations Cs^+ de part et d'autre du cycle dans une structure bicappée. On notera que la structure cristalline du complexe obtenu présente un désordre au niveau de la molécule d'eau interne : l'anneau octomolybdate adopte une conformation elliptique assez prononcée, les atomes d'oxygène des deux groupements hydroxo internes étant alignés le long du grand axe, alors que les oxygènes de la molécule d'eau unique sont distribués sur deux sites équivalents le long du petit axe (Figure 4.3.1). Les deux cations Cs^+ sont reliés par un centre d'inversion cristallographique et apparaissent légèrement décalés par rapport au centre de la cavité, de façon à générer pour chacun des distances de l'ordre de 3.66Å avec deux atomes de soufre, distances proches de la somme des rayons ioniques (3.58Å). Outre ces interactions, l'organisation du système cristallin fait apparaître une sphère de coordination complexe autour des atomes de césium, faisant intervenir 3 molécules de solvant (DMF) liées elles-mêmes aux groupement hydroxo terminaux du cycle molybdique par des liaisons hydrogènes $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$. Pour expliquer la structure, l'organisation du réseau de liaisons hydrogène et le positionnement des contre-ions, nous avons procédé en trois étapes :

- étude et optimisation géométrique du complexe anionique $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_{10}]^{2-}$, qui sera désigné par la suite sous l'abréviation $[\text{Mo}_8]^{2-}$. Pour ce complexe comme pour les suivants, les optimisations ont été faites d'une part sur le système isolé, et d'autre part sur le système solvaté, au moyen du modèle COSMO ;
- optimisation géométrique du dianion monohydraté, encapsulant une molécule d'eau. Différentes conformations ont été considérées en fonction de l'orientation relative des deux groupements hydroxo internes. L'hypothèse d'un dianion dihydraté a également été considérée ;

-enfin, les deux contre-ions Cs^+ ont été ajoutés, sans inclure toutefois les molécules de DMF et les autres éléments de leur sphère de coordination.

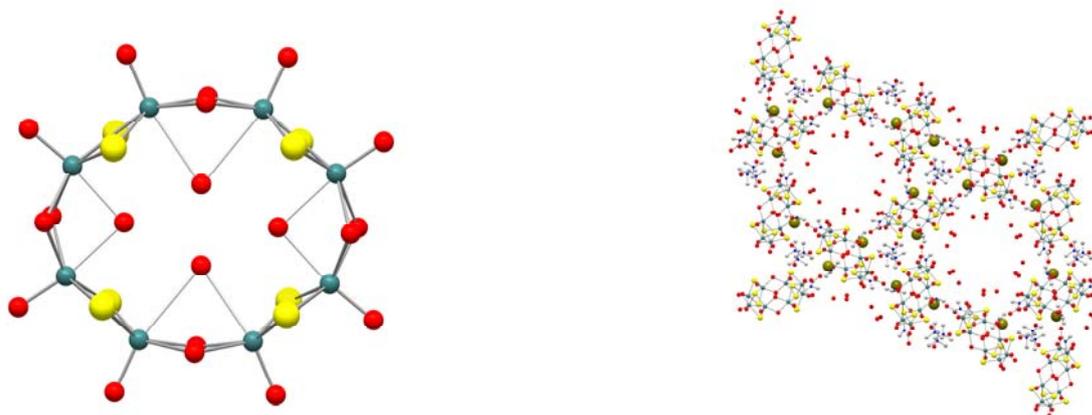


Figure 4.3.1 Représentation structurale de $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_x]^{2-}$ expérimentale à gauche et l'arrangement cristallin de ce composé à droite respectivement

4.4 Les dianions $[\text{Mo}_8]^{2-}$, $[\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ et $[\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$

La structure cristalline ne donne pas d'informations concernant la position des protons dans le complexe, ce qui conduit à une ambiguïté concernant l'orientation relative des groupements hydroxo internes. On peut prévoir que ceux-ci sont approximativement perpendiculaires au plan moyen du complexe pour minimiser les répulsions stériques/électrostatiques, ce qui laisse ouvertes deux possibilités :

- orientation identique ; les deux hydroxo pointent dans la même direction et les deux hydrogènes sont situés du même côté par rapport au plan moyen du complexe. En faisant abstraction de la molécule d'eau interne, le système $[\text{Mo}_8]^{2-}$ adopte une symétrie C_{2v} .
- orientation opposée ; les hydroxo sont tête-bêche et les deux hydrogènes sont situés de part et d'autre du plan moyen. La symétrie de $[\text{Mo}_8]^{2-}$ est alors C_{2h} . Cette orientation correspond à la forme la plus stable pour le complexe supposé non hydraté.

Cette orientation relative des deux groupements hydroxo est étroitement corrélée à la position de la molécule d'eau interne, ce qui va déterminer la mise en place et l'efficacité du réseau des liaisons

hydrogènes intramoléculaires. Bien entendu, le solvant – ou l’environnement cristallin - aura une influence sur la stabilité relative des différentes structures possibles.

Ces structures ont été optimisées pour le complexe réel $[\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ et pour un système hypothétique comportant deux molécules d’eau internes $[\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. Pour chaque structure, l’optimisation géométrique a donc été effectuée i) sur le dianion isolé et ii) sur le dianion solvato à l’aide du modèle COSMO, en adoptant une valeur de la constante diélectrique correspondant à celle de l’eau ($\epsilon = 78.0$). Nous déterminerons ΔE_{hyd} , l’énergie associée à l’hydratation interne du complexe par rapport aux fragments éventuellement solvatés :

$$\Delta E_{\text{hyd}} [\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})]^{2-} = E [\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})]^{2-} - E [\text{Mo}_8]^{2-} - E (\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta E_{\text{hyd}} [\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} = E [\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} - E [\text{Mo}_8]^{2-} - E [\text{H}_2\text{O}]_2$$

où $[\text{H}_2\text{O}]_2$ représente le dimère de l’eau dans sa configuration la plus stable. Les énergies de liaison des complexes et des fragments et les valeurs obtenues pour ΔE_{hyd} sont exposées dans la Table 4.1. Les géométries optimisées sont représentées dans la Figure 4.4.1.

Table 4.4.1 *Energies de liaison des fragments et des complexes, isolés ou solvatés (eV) ; énergies d’hydratation ΔE_{hyd} (Kcal.mol⁻¹)*

Système	Orientation des OH ⁻ internes	Sym.	Energie de liaison (eV)		ΔE_{hyd} (Kcal/mol)	
			mol. isolée	mol. solvatée	isolée	solvatée
H ₂ O			-14.048	-14.345		
[H ₂ O] ₂			-28.281	-28.856		
[Mo ₈] ²⁻	opposée	C _{2h}	-294.719	-300.942		
[Mo ₈ (H ₂ O)] ²⁻	opposée	C ₂	-309.188	-315.337	-9.7	-1.2
(H ₂ O in plane)						
[Mo ₈ (H ₂ O)] ²⁻	identique	C _{2v}	-309.210	non obtenu ^a	-10.2	***
(H ₂ O ⊥ plan)						
[Mo ₈ (H ₂ O)] ²⁻	identique	C _s	-309.243	-315.379	-11.0	-2.1
[Mo ₈ (H ₂ O) ₂] ²⁻	opposée	C ₂	-323.490	-329.541	-11.3	+5.9
([H ₂ O] ₂ in plane)						
[Mo ₈ (H ₂ O) ₂] ²⁻	identique	C _s	-323.509	-329.620	-11.7	+4.1
[Mo ₈ (H ₂ O) ₂] ²⁻	identique	C _{2v}	-323.4272	****	***	***

([H₂O]₂ hors du plan)

Cs ₂ [Mo ₈]	opposée	C ₂	-295.390	-298.356		
Cs ₂ [Mo ₈ (H ₂ O)]	opposée	C ₂	-309.620	-312.600	-4.2	+2.3
Cs ₂ [Mo ₈ (H ₂ O) ₂]	opposée	C ₂	-323.858	-326.754	-4.3	+10.6

^a l'optimisation avec le modèle COSMO a conduit à une déformation irréaliste du cycle [Mo₈]²⁻

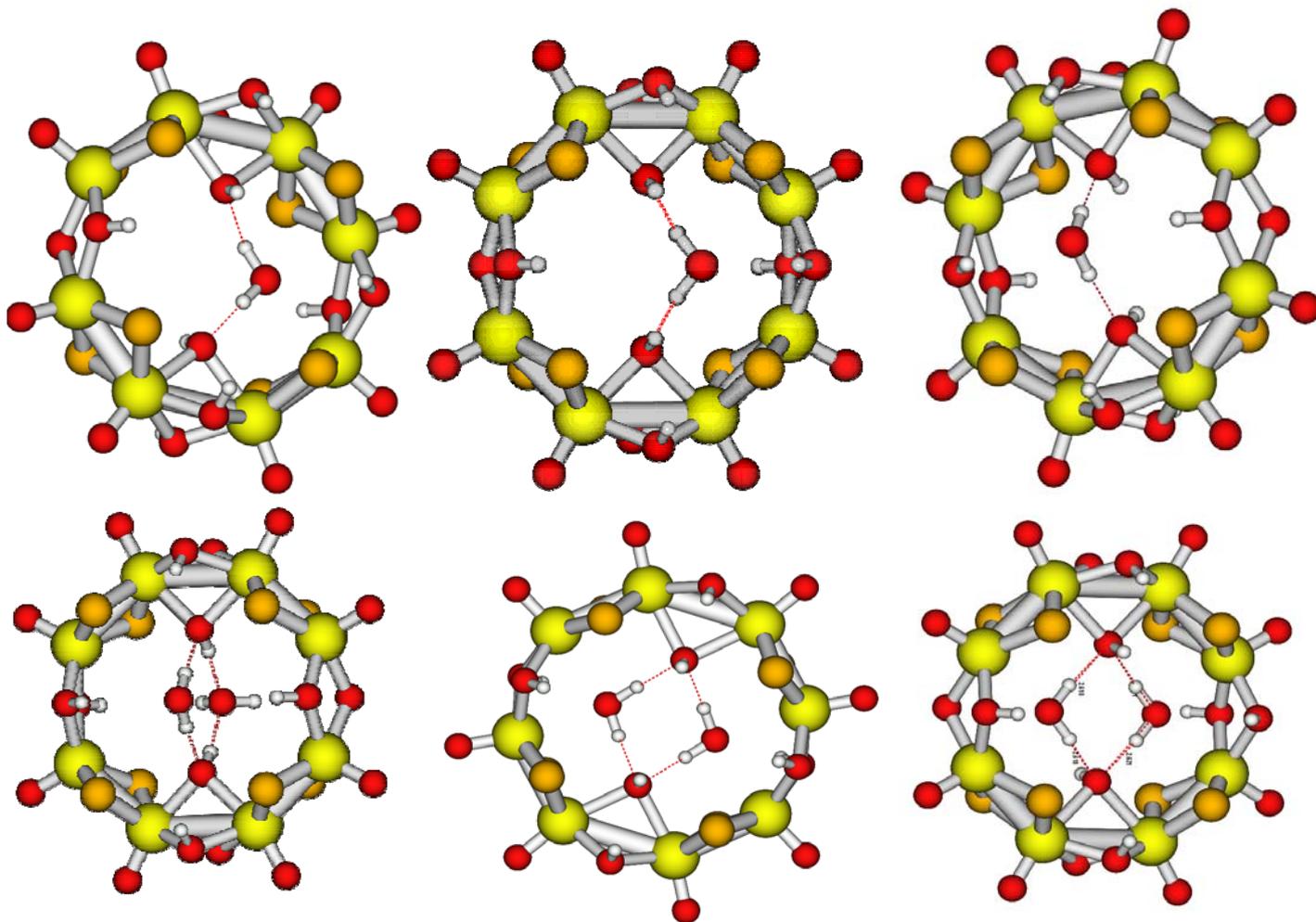


Figure 4.4.1. Les conformations optimisées pour [Mo₈(H₂O)]²⁻, et [Mo₈(H₂O)₂]²⁻ non solvatés

Le dianion [Mo₈(H₂O)]²⁻ supposé isolé adopte deux positions d'équilibre d'énergie sensiblement équivalente. La première correspond à une structure de symétrie C₂ dans laquelle les deux hydroxo internes sont orientés de part et d'autre du plan moléculaire. La molécule d'eau est située dans ce plan et ses deux liaisons O-H sont orientées vers les oxygènes des hydroxo, établissant ainsi deux liaisons H fortes et conduisant à une énergie de liaison de 9.7 kcal.mol⁻¹. Dans l'autre configuration d'équilibre, les deux hydroxo pointent vers le même secteur de l'espace et la

molécule d'eau se trouve hors du plan, orientée de façon à établir à nouveau les deux liaisons H avec les hydroxo. On notera que la conformation de symétrie C_{2v} dans laquelle la molécule d'eau est contenue strictement dans le plan perpendiculaire au plan moléculaire moyen ne correspond pas au minimum d'énergie. La molécule d'eau préfère pencher hors du plan perpendiculaire de façon à établir un troisième contact, plus faible, entre l'oxygène de l'eau et l'hydrogène d'un groupement hydroxo participant au cycle molybdique. En raison de cette interaction supplémentaire, la stabilisation est légèrement plus forte dans cette position (11.0 kcal.mol⁻¹). Les optimisations effectuées avec COSMO confirment cette légère différence, mais les énergies de stabilisation sont considérablement plus faibles – de l'ordre de 1 à 2 kcal.mol⁻¹ - en raison de la compétition entre la molécule d'eau individualisée et le solvant indifférencié du modèle. Elles restent néanmoins favorables à la fixation temporaire d'une molécule d'eau dans l'une ou l'autre des deux positions mises en évidence. On remarquera que la déformation ellipsoïdale de l'anneau $[Mo_8]^{2-}$ reste minimale dans chacune des deux structures d'équilibre optimisées : l'effet de la répulsion électrostatique entre les deux groupements hydroxo internes, susceptible d'entraîner une telle déformation, est contrebalancée par celui des deux liaisons hydrogènes avec la molécule d'eau. Cette répulsion n'est donc pas à l'origine de la déformation ellipsoïdale très nette observée dans la structure cristalline.

En ce qui concerne l'évolution dynamique du système en solution, on notera que le passage de l'une à l'autre des deux positions d'équilibre implique le changement d'orientation relative des hydroxo internes. Un tel basculement paraît difficile à envisager sans qu'il y ait échange de la molécule d'eau avec le solvant. On peut également imaginer un échange entre deux molécules d'eau alternativement en position « in-plane/droite » et « in-plane/gauche » sans modification de l'orientation tête-bêche des hydroxo, de façon à expliquer la symétrie du système observée en solution.

La fixation d'une seconde molécule d'eau à l'intérieur de la cavité n'apporte qu'une stabilisation marginale au système isolé en dépit de l'extension du réseau de liaisons hydrogènes. Par contre, si l'on introduit la solvatation, la fixation de cette seconde molécule s'avère nettement contre-productive : l'énergie d'interaction par rapport aux deux fragments $[Mo_8]^{2-}$ et $[H_2O]_2$, tous deux solvatés, devient positive, ce qui signifie que deux molécules d'eau préfèrent se dimériser sans interagir avec le complexe plutôt que de participer à un réseau de liaisons H avec les deux hydroxo internes.

4.5 Les modèles $\text{Cs}_2[\text{Mo}_8]$, $\text{Cs}_2[\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})]$ et $\text{Cs}_2[\text{Mo}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$

Les calculs effectués sur le modèle anhydre $\text{Cs}_2[\text{Mo}_8]$ conduisent à deux observations inattendues concernant la structure optimisée. D'une part, le déplacement des contre ions Cs^+ par rapport à l'axe de symétrie C_2 perpendiculaire à l'anneau molybdate (si l'on fait abstraction de l'orientation tête-bêche des hydroxo internes) est nettement plus important que dans la structure cristalline (Figure 4.5.1). Dans notre modèle, ce déplacement s'explique par une interaction électrostatique entre chaque ion césium et le fragment hydroxo interne qui lui est opposé par rapport au plan moléculaire. Cette hypothèse est confirmée par un déplacement hors du plan de l'oxygène de l'hydroxo en direction du césium (Figure 4.5.1). La valeur calculée pour la distance $\text{Cs}\cdots\text{O}$ correspondant à cette interaction est de 2.945Å. D'autre part, la structure optimisée montre une légère déformation elliptique de l'anneau molybdate, mais le grand axe de l'ellipse est *perpendiculaire* à la direction $\text{O}\cdots\text{O}$ des hydroxo internes. Cette déformation peut également être expliquée par les fortes interactions électrostatiques $\text{Cs}\cdots\text{O}$, mais elle apparaît en contradiction avec les paramètres structuraux de l'anneau observé, dans lequel le grand axe est colinéaire à la direction $\text{O}\cdots\text{O}$ des hydroxo (Figure 4.3.1).

L'encapsulation d'une molécule d'eau en présence des ions césium peut être envisagée uniquement dans la symétrie C_2 , correspondant à une disposition de l'eau dans le plan du cycle. L'incorporation de cette molécule d'eau entraîne des conséquences remarquables en ce qui concerne la structure du complexe :

- la déformation elliptique du cycle est inversée : le grand axe est maintenant colinéaire à la direction $\text{O}\cdots\text{O}$ des hydroxo internes, en conformité avec la structure observée (Figure 4.5.1).
- la saillie hors du plan moyen du cycle des atomes d'oxygène internes devient négligeable ;
- les atomes de césium se rapprochent de l' « axe de symétrie » perpendiculaire au cycle ;
- Les cations césium ont tendance à s'éloigner du complexe molybdate : la distance $\text{Cs}\cdots\text{Cs}$ s'accroît de 6.50 à 6.59Å. La distance $\text{Cs}\cdots\text{Cs}$ observée est de 6.39Å.

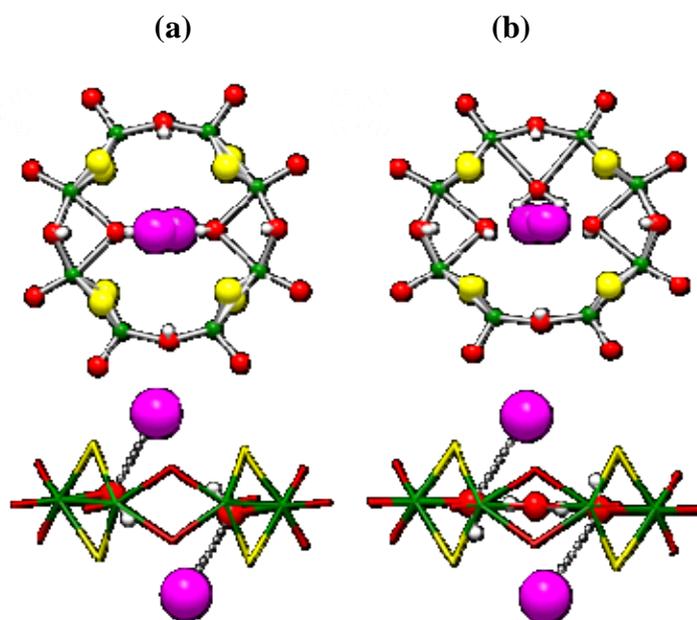


Figure 4.5.1 Structures optimisées sans solvation pour $Cs_2[Mo_8]$ (a) et pour $Cs_2[Mo_8(H_2O)]$ (b) vues par au-dessus du plan moléculaire (haut) et dans ce plan (bas).

A l'exception du dernier point, chacune de ces évolutions conformationnelles va dans le sens d'un meilleur accord avec la structure observée (Figures 4.3.1 et 4.5.1). L'ellipticité calculée dans le complexe modèle reste toutefois moins accentuée que dans la structure X. En outre, l'ensemble de ces évolutions – y compris la dernière – peut s'interpréter au travers d'une compétition entre le réseau des liaisons hydrogènes $HO\cdots HOH\cdots OH$ et les interactions $Cs\cdots OH$, la mise en place du premier tendant à affaiblir les dernières. La surestimation de la distance $Cs\cdots Cs$ dans notre modèle peut s'expliquer par le fait d'avoir négligé la présence des six molécules de DMF qui interagissent simultanément avec les atomes de césium et avec le dianion, limitant ainsi la mobilité des ions alcalins (Figure 4.3.1). Lorsqu'une seconde molécule d'eau est encapsulée dans le cycle, la distance $Cs\cdots Cs$ calculée s'accroît à nouveau de façon très significative (6.81\AA) et la déformation elliptique tend à disparaître, ce que l'on interprétera comme les conséquences d'un nouvel et important affaiblissement de l'influence des contre-ions sur la structure du complexe. On peut donc conclure que la présence d'une molécule d'eau unique encapsulée, *en compétition avec les contre-ions Cs^+* pour l'interaction avec les atomes d'oxygènes des OH^- internes, est à l'origine de certaines caractéristiques structurales observées, telles que i) la déformation elliptique du cycle, ii) la position « in plane » des oxygènes internes, et iii) l'écart relativement faible de l'axe $Cs\cdots Cs$ par rapport à la direction perpendiculaire au plan du cycle.

Le bilan énergétique de l'encapsulation d'une ou deux molécules d'eau dans le complexe modélisé avec les contre-ions est exposé dans la Table 4.4.1. Les fragments considérés sont

$\text{Cs}_2[\text{Mo}_8]$ d'une part et la molécule d'eau, ou le dimère de l'eau d'autre part. La stabilisation apportée par l'établissement des liaisons hydrogènes dans la conformation in-plane du complexe mono-hydraté a sensiblement diminué, passant de 9.7 à 4.2 kcal.mol⁻¹ dans le modèle non solvato. Cette diminution de l'énergie de stabilisation reflète la compétition entre les liaisons hydrogènes et l'attraction électrostatique exercée par les contre-ions. Dans le modèle solvato, l'énergie d'interaction devient même positive, ce qui impliquerait *en milieu liquide* une évolution dynamique rapide des molécules d'eau internes corrélée à celle des contre-ions. Le bilan du modèle dihydraté est en accord avec les résultats obtenus pour le complexe sans contre-ions, à savoir, dans le cas du modèle non solvato, l'absence de gain énergétique associé à la fixation de la seconde molécule d'eau. En effet, la stabilisation de 8.6 kcal.mol⁻¹ (ou 35.8 kJ.mol⁻¹) publiée dans l'article joint a été calculée par rapport à deux molécules d'eau *isolées*. Comme discuté plus haut, il est plus logique d'effectuer une comparaison par rapport à un *dimère d'eau*, ce qui réduit la stabilisation à 4.3 kcal.mol⁻¹ (Table 4.4.1). Quant au modèle solvato, il conclut à un accroissement très net de la répulsion (+10.6 kcal.mol⁻¹) dans le système dihydraté, en conformité avec les résultats obtenus en l'absence des ions Cs^+ .

4.6 Références

- [1] (a) A. M. Appel, D. L. DuBois, M. Rakowski-DuBois, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12717.
- (b) L. L. Lopez, P. Bernatis, J. Birnbaum, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski-DuBois, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2424.
- (c) Lopez, L.L.; Godziela, G.; Rakowski-DuBois, M. *Organometallics*, **1991**, *10*, 2660.
- (d) J. Birnbaum, G. Godziela, M. Maciejewski, T. L. Tonker, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski-DuBois, *Organometallics*, **1990**, *9*, 394.
- (e) J. C. V. Laurie, L. Ducan, R. C. Haltiwanger, R.T. Weberg, M. Rakowski-DuBois, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 6234.
- [2] (a) T. B. Rauchfuss, *Science*, **2007**, *316*, 553.
- (b) S. Ogo, R. Kabe, K. Uehara, B. Kure, T. Nishimura, S. C. Menon, R. Harada, S. Fukuzumi, Y. Higuchi, T. Ohhara, T. Tamada, R. Kuroki, *Science*, **2007**, *316*, 585.
- (c) Justice, A. K.; Zampella, G.; De Gioia, L.; Rauchfuss, T. B.; van der Vlugt, J. I.; Wilson, S. R. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1655.
- (d) J. I. van der Vlugt, T. B. Rauchfuss, C. M. Whaley, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7012.
- (e) S. J. Borg, J. W. Tye, M. B. Hall, S. P. Best, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 384.
- (f) A. Pardo, A. L. De Lacey, V. M. Fernandez, H. -J. Fan, Y. -B. Fan, M. B. Hall, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2006**, *11*, 286.
- (g) T. B. Liu, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7008.
- (h) J. W. Tye, M. Y. Darensbourg, M. B. Hall, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **2006**, *771*, 123.
- (i) W. Gao, J. Ekstrom, J. Liu, C. Chen, L. Eriksson, L. Weng, B. Akermark, L. Sun, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1981.
- (j) M. H. Cheah, S. J. Borg, S. P. Best, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1741.
- (k) S. Jiang, J. Liu, Yu. Shi, Z. Wang, B. Akermark, L. Sun, *Dalton Trans.*, **2007**, 896.
- (l) Y. Oudart, V. Artero, J. Pécaut, C. Lebrun, M. Fontecave, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2613.
- (m) R. M. Henry, R. K. Shoemaker, D. L. DuBois, M. Rakowski-DuBois, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3002.

- (n) J. -F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, 595, 47.
- (o) S. Ott, M. Kritikos, B. Åkermark, L. Sun, R. Lomoth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1006.
- (p) W. Dong, M. Wang, X. Liu, K. Jin, G. Li, F. Wang, L. Sun, *Chem. Commun.*, **2006**, 305.
- [3] M. Y. Darensbourg, *Nature*, **2005**, 433, 589.
- [4] V. Artero, M. Fontecave, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1518.
- [5] A. Perra, E. S. Davies, J. R. Hyde, Q. Wang, J. McMaster, M. Schroder, *Chem. Commun.*, **2006**, 1103.
- [6] (a) G. te Velde, F. Bickelhaupt, S. van Gisbergen, C. Guerra, E. J. Baerends, J. Snijders, T. J. Ziegler, *Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.
- (b) C. Guerra, J. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391.
- (c) ADF2004.01, SCM, Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- (d) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 5648. (b) J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, **B33**, 8882; **B34**, 7406.
- (e) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1993, 799.
- (f) A. Klamt, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 99, 2224. Model implemented in the ADF package by C. C. Pye and T. Ziegler, *Theor. Chem. Acc.*, **1999**, 101, 396.
- [7] (a) X. López, I. A. Weinstock, C. Bo, J. P. Sarasa, J.-M. Poblet, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6467.
- (b) X. López, C. Nieto-Draghi, C. Bo, J. Bonet-Ávalos, J.-M. Poblet, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 1216.
- [8] T. B. Liu, M. Wang, Z. Shi, H. G. Cui, W. B. Dong, J. S. Chen, B. Åkermark, L. C. Sun, *Chem.- Eur. J.*, **2004**, 10, 4474.
- [9] C. J. He, M. Wang, X. F. Zhang, Z. Wang, C. N. Chen, J. H. Liu, B. Åkermark, L. C. Sun, *Angew. Chem.- Int. Edit.*, **2004**, 43, 3571.

4.7 Publications

5 Modélisation quantique d'un macrocycle à 16 atomes métalliques auto-assemblé autour de deux molécules de phénylène-di-acétate

5.1 Introduction

Au cours des chapitres précédents, nous nous sommes intéressés à la modélisation quantique de composés host-guest formés par la condensation en milieu acide de l'oxothiocation $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$. Cette condensation est initiée par la présence d'un anion polycarboxylate agissant comme template et jouant dans le complexe finalement obtenu le rôle de ligand intramoléculaire. Les essais effectués à partir de différents anions carboxylates ont montré que le nombre de briques élémentaires associées dans le macrocycle inorganique était conditionné par la taille de l'anion template, dans un processus d'adaptation mutuelle dont les calculs DFT ont permis d'analyser quelques-uns des ressorts thermodynamiques. C'est ainsi que les dicarboxylates les moins encombrants, tels que l'oxalate et le malonate génèrent un hôte à 8 atomes métalliques ; alors que les dicarboxylates de taille moyenne à chaîne souple ou rigide, ainsi que le trimésate, produisent un complexe à 12 atomes de Mo. Les calculs exposés plus haut ont permis de préciser dans chaque cas le coût de l'adaptation structurale et la stabilisation apportée par la complexation du carboxylate, qui est grossièrement proportionnelle au nombre de points d'attache du ligand, comme le montre la comparaison entre le trimésate et les ligands bifonctionnels. Les calculs effectués en simulant le solvant par un continuum diélectrique ont montré toutefois que la présence d'un solvant polaire tel que l'eau pourrait réduire de façon importante le bilan exothermique de la formation du complexe en raison de l'effet d'écran généré par le cycle inorganique sur la charge du carboxylate. Toutefois, ce modèle ne prend pas en compte les phénomènes complexes affectant les ions présents dans le milieu réactionnel, et les bilans thermodynamiques calculés sous COSMO doivent être considérés avec précaution lorsqu'ils affectent des espèces chargées.

La formalisation du concept d'adaptabilité mutuelle a conduit le groupe de Versailles à tester la possibilité d'accroître la taille du cycle inorganique en jouant sur les variations structurales de l'anion template. Des essais ont été effectués en premier lieu avec des polycarboxylates au squelette étendu, tels que le 1,1'-biphényl-4,4'-dicarboxylate et le trianion dérivé de l'acide benzyltribenzoïque (Figure 5.1.1).^[1] Ces essais se sont révélés infructueux, et l'échec a été attribué à un défaut d'adaptation entre le template et le cycle inorganique putatif.

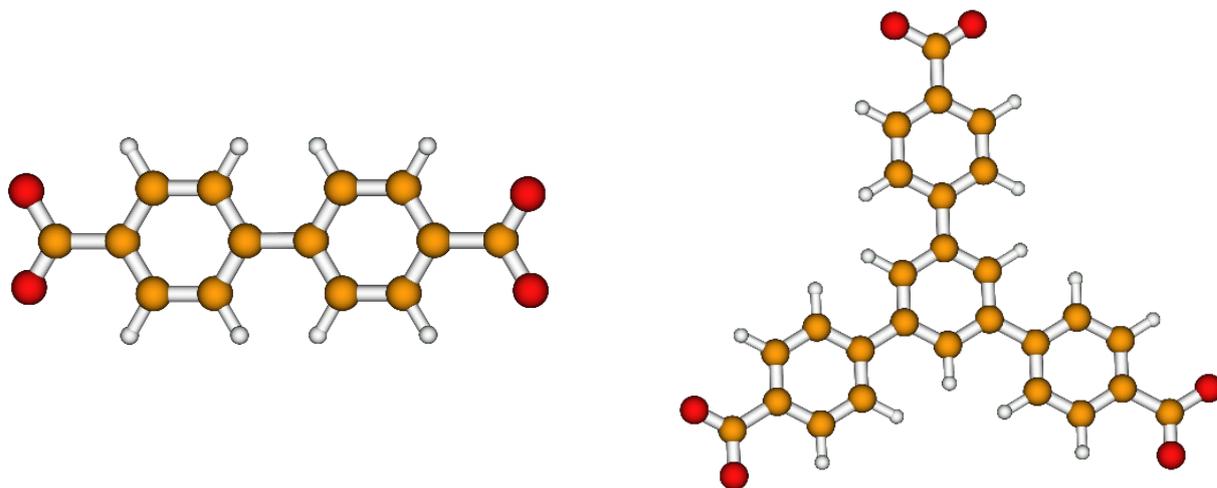


Figure 5.1.1 Les acides 1,1'-biphényl-4,4'-dicarboxylate et benzyltribenzoïque

Il convient ici d'attirer l'attention sur un aspect du bilan thermodynamique de la synthèse qui n'a pas été considéré dans nos études précédentes, ou qui l'a été imparfaitement : il s'agit du coût de la condensation des entités $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ aboutissant à la formation du cycle inorganique hôte. Le fait que cette synthèse exige la présence du template montre que ce processus est endothermique, sans quoi les cycles s'assembleraient spontanément : c'est la coordination du carboxylate, ou, dans le cas de $(\text{H}_2\text{O})_6@[\text{Mo}_{12}]$, le réseau des liaisons hydrogènes du cluster d'eau entourant le complexe, qui assure la stabilité de l'ensemble. On notera d'ailleurs que les optimisations de géométrie effectuées sur un cycle oxothiomybdate sans ligand interne, solvaté à l'aide du modèle de continuum diélectrique COSMO, conduisent à une dissociation du cycle. Le coût du processus de condensation doit logiquement s'accroître avec le nombre d'unités concaténées, et le maintien d'un bilan global exothermique doit donc exiger le maintien d'un ratio minimal entre le nombre de points d'attache du template et le nombre d'atomes métalliques du cycle. L'absence de réactivité du dérivé du biphenyle laisse supposer qu'un seul dicarboxylate est insuffisant pour stabiliser un cycle $[\text{Mo}_{16}]$. De même, l'étendue spatiale du benzyltribenzoate implique la condensation d'un hôte de taille encore supérieure pour lequel six points d'attache se révéleraient insuffisants.

La caractérisation récente d'un cycle $[\text{Mo}_{18}]$ stabilisé par le tricarboxylate organométallique $[\text{Mo}_3(\text{H}_3\text{-S})(\text{H-S})_3(\text{Hnta})_3]^{2-}$ (Hnta^{2-} = nitrilotriacetate) ouvre néanmoins des perspectives nouvelles quant aux possibilités d'extension de la taille des cycles oxothiomybdates.^[2]

Des résultats positifs ont été également obtenus à partir de dicarboxylates de taille modeste, mais conformés de façon à pouvoir coexister en dimères encapsulés dans un cycle

[Mo₁₆] : l'isophtalate [IsoP]²⁻, isomère méta du téréphtalate, le tertibutyloisophtalate [*t*BuIsoP]²⁻, et le phénylène diacétate [PDA]²⁻.^[1, 3] Les complexes caractérisés à partir de ces dianions, [Mo₁₆-(IsoP)₂]⁴⁺, [Mo₁₆-(*t*BuIsoP)₂]⁴⁺ et [Mo₁₆-(PDA)₂]⁴⁺, ont donc chacun 8 points d'attache (Figure 5.1.2)

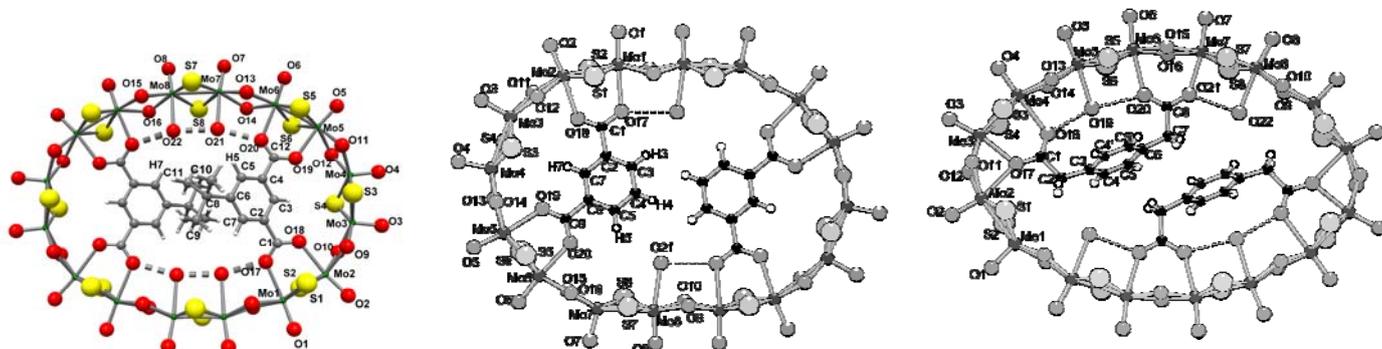


Figure 5.1.2 Les complexes [Mo₁₆-(IsoP)₂]⁴⁺, [Mo₁₆-(*t*BuIsoP)₂]⁴⁺ et [Mo₁₆-(PDA)₂]⁴⁺

La synthèse de cette nouvelle série de composés host-guest macrocycliques représente un pas important vers le contrôle de l'influence template et le développement d'une chimie supramoléculaire basée sur les polyoxothiomolybdates. De façon plus immédiate, la coexistence de deux dicarboxylates et de plusieurs molécules d'eau encapsulées dans le macrocycle [Mo₁₆] pose les problèmes des interactions intramoléculaires hydrophobes entre les cycles aromatiques des carboxylates (π stacking), du rôle du réseau des liaisons hydrogènes dans la stabilisation des complexes, et de la solvation de ces systèmes fortement chargés. D'autre part, l'évolution en fonction de la température du spectre RMN du proton dans [Mo₁₆-(PDA)₂]⁴⁺ suggère l'existence d'un processus dynamique impliquant les deux dianions. Les études DFT présentées dans ce chapitre sur (H₂O)_n@[Mo₁₆-(PDA)₂]⁴⁺ ($n = 0, 2, 4$) ont pour objectif de proposer des modèles susceptibles d'aider à la compréhension de ces phénomènes.

5.2 Modèles du comportement dynamique de [Mo₁₆(PDA)₂]⁴⁺ en solution

5.2.1 [Mo₁₆(PDA)₂]⁴⁺ : Structure cristalline et spectroscopie RMN en solution

La structure cristalline de [Mo₁₆(PDA)₂]⁴⁺ montre un macrocycle déformé en « ballon de rugby » avec une symétrie moléculaire proche de C_{2h}. La cavité intérieure contient deux molécules de PDA²⁻ dont les groupements carboxylates en position cis par rapport au phényle sont coordonnées à une paire et une triade d'atomes métalliques séparées par un seul

molybdène. Les cycles phényles des deux molécules « guest » sont perpendiculaires au plan moyen du macrocycle et décalés de 3.8 Å environ l'un par rapport à l'autre. En dépit de ce glissement, la faible séparation entre les plans des phényles et entre les deux carbones aromatiques les plus proches (3.522 Å) suggère l'existence d'une interaction π - π . La cavité du macrocycle contient également les atomes d'oxygène de 4 molécules d'eau. Deux de ces atomes sont incarcérés dans les sous-cavités délimitées par un dianion PDA^{2-} , l'atome métallique Mo5 et son environnement équatorial.^[3] Les molécules d'eau correspondantes sont donc en contact avec les deux groupements carboxylates d'un même PDA. Les deux autres molécules d'eau sont à l'extérieur des poches formées par la coordination des dianions et font face au macrocycle à proximité de la valeur maximale de son rayon de courbure (Figure 5.1.2).

L'évolution du spectre RMN ^1H de $[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$ en solution dans D_2O entre 300 et 360 K montre l'élargissement progressif des pics correspondant aux protons aromatiques d'une part, et à ceux du méthylène d'autre part, jusqu'à coalescence. Cette évolution indique l'existence d'un processus dynamique aboutissant à un accroissement de C_s à C_{2v} de la symétrie locale moyenne des molécules PDA^{2-} . Une telle augmentation de la symétrie au niveau des ligands peut être interprétée dans le cadre plus large d'un mouvement de balancement (« flip-flop ») du macrocycle aboutissant à l'échange des positions « droite » et « gauche » des deux dianions sans modification des points d'attache des ligands. Ce mouvement impliquerait l'existence d'un état de transition correspondant à un stacking parfait des deux cycles phényles et à une symétrie moléculaire D_{2h} (Figure 5.2.1.1).

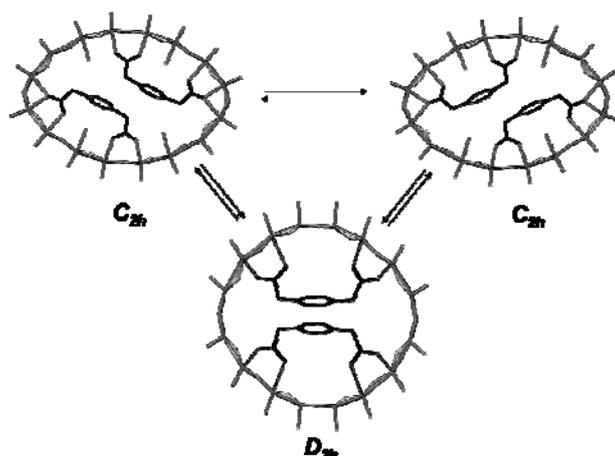


Figure 5.2.1.1 Schéma proposé pour le processus dynamique décelé par l'évolution en fonction de la température du spectre RMN ^1H de $[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$

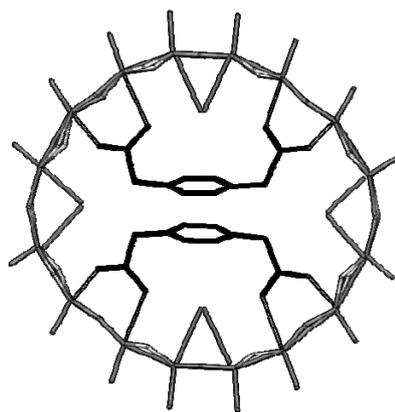


Figure 5.2.1.2 Emplacement possible pour les atomes d'oxygène des 4 molécules d'eau intramoléculaires dans l'intermédiaire de symétrie D_{2h} proposé pour $(H_2O)_4@[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$

Le respect de la symétrie D_{2h} dans cet état de transition impliquerait également une distribution des molécules d'eau intramoléculaires conforme à la figure 5.2.1.2. Nous présenterons donc des calculs effectués sur $[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$ soit à partir de la structure expérimentale de symétrie C_{2h} , soit à partir d'une structure de symétrie D_{2h} postulée pour l'état de transition, soit encore à partir de structures alternatives pour cette conformation intermédiaire. Différents modèles d'hydratation seront considérés : le complexe sera modélisé soit anhydre, soit accompagné de 2 ou de 4 molécules d'eau intramoléculaires. Les optimisations de géométrie seront effectuées dans tous les cas sur le complexe isolé. En ce qui concerne le complexe $(H_2O)_4@[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$, qui représente le modèle le plus proche du système réel, les différentes conformations possibles seront finalement réoptimisées en appliquant le modèle de solvation COSMO, avec des valeurs de la constante diélectrique correspondant à celle de l'eau ($\epsilon = 78$) et de l'acétone ($\epsilon = 37.5$). En ce qui concerne les espèces isolées, les résultats seront présentés et discutés sur des bases analogues à celles utilisées pour les études précédentes, à savoir la comparaison des énergies de stabilisation calculées par rapport aux fragments, et pour ceux-ci, l'évaluation du coût de l'adaptation géométrique entraîné par la complexation. Pour les calculs COSMO, l'analyse se restreindra à une comparaison entre les énergies calculées pour les différentes configurations possibles de $(H_2O)_4@[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$. Tous les calculs ont été effectués en méthodologie DFT/BP86, avec le logiciel ADF et le même jeu de bases atomiques de Slater que dans les études précédentes.

5.2.2 Les fragments.

La stabilité du complexe $(\text{H}_2\text{O})_n@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$ ($n = 0, 2, 4$) sera analysée par rapport à quatre fragments :

- le roue inorganique neutre $\text{Mo}_{16}\text{O}_{16}\text{S}_{16}(\text{OH})_{16}$, désignée par $[\text{Mo}_{16}]$;
- les deux dicarboxylates phénylènediacétate PDA^{2-}
- éventuellement, les 2 ou les 4 molécules d'eau intramoléculaires. On considèrera que ces molécules d'eau forment un fragment unique constitué d'un dimère ou d'un tétramère dans lesquels les molécules sont assemblées de façon à générer le réseau de liaisons hydrogènes le plus favorable.

5.2.2.1 Le cycle $[\text{Mo}_{16}]$

Les études précédentes ont montré que la stabilité des roues oxothiomoxydates $[\text{Mo}_{2n}]$ ($n = 4, 6$) considérées comme des fragments isolés est très peu affectée par une déformation elliptique réduisant la symétrie de D_{nh} à D_{2h} . En fait, dans la pratique de l'optimisation géométrique, l'abaissement de la constante d'ellipticité n'entraîne pas une augmentation de la norme du gradient au-delà des critères usuels de convergence, de telle façon que la forme du cycle reste fortement conditionnée par la géométrie d'essai, et les écarts énergétiques sont toujours inférieurs à 1 kcal.mol^{-1} . Le même schéma se reproduit pour $[\text{Mo}_{16}]$, pour lequel l'optimisation a été effectuée à partir de 3 géométries initiales correspondant à des ellipticités différentes (Figure 5.2.2.1). Assez curieusement, le minimum énergétique n'est pas obtenu pour la structure de symétrie maximale (D_{8h} , traité en symétrie D_{4h}), mais pour une structure D_{2h} correspondant à une ellipticité 0.92, proche de la forme intermédiaire D_{2h} postulée pour $(\text{H}_2\text{O})_4@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$. Une réduction plus drastique du coefficient d'ellipticité (0.73, symétrie C_{2h} , proche de la structure expérimentale) redonne l'énergie de la structure de symétrie maximale. L'écart énergétique est de l'ordre 1 kcal.mol^{-1} :

Symétrie	Ellipticité	Energie de liaison (eV)
$[\text{Mo}_{16}], D_{4h}$	1	-537.589
$[\text{Mo}_{16}], D_{2h}$	0.92	-537.629 (Energie de référence)
$[\text{Mo}_{16}], C_{2h}$	0.73	-537.586

La décomposition du complexe en fragments pose problème lorsqu'on utilise l'option COSMO en raison de la tendance à la décomposition de la roue $[\text{Mo}_{2n}]$ solvatée, et non

coordinée. Comme indiqué plus haut, cette décomposition a très probablement un sens physique, lié au fait que la concaténation des fragments $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ ne s'effectue pas spontanément et nécessite la présence d'un template anionique, ou la stabilisation par le réseau de liaisons hydrogène d'un cluster d'eau. Le fragment $[\text{Mo}_{16}]$ solvaté par un modèle de continuum diélectrique n'a donc pas de véritable sens physique. Une application stricte de la décomposition de $(\text{H}_2\text{O})_n@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4+}$ en fragments solvatés indépendamment conduirait d'ailleurs à un bilan fortement endothermique pour la formation du complexe. Nous nous sommes donc bornés à comparer les énergies de liaison sous COSMO des différentes structures possibles pour le complexe $(\text{H}_2\text{O})_4@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4+}$.

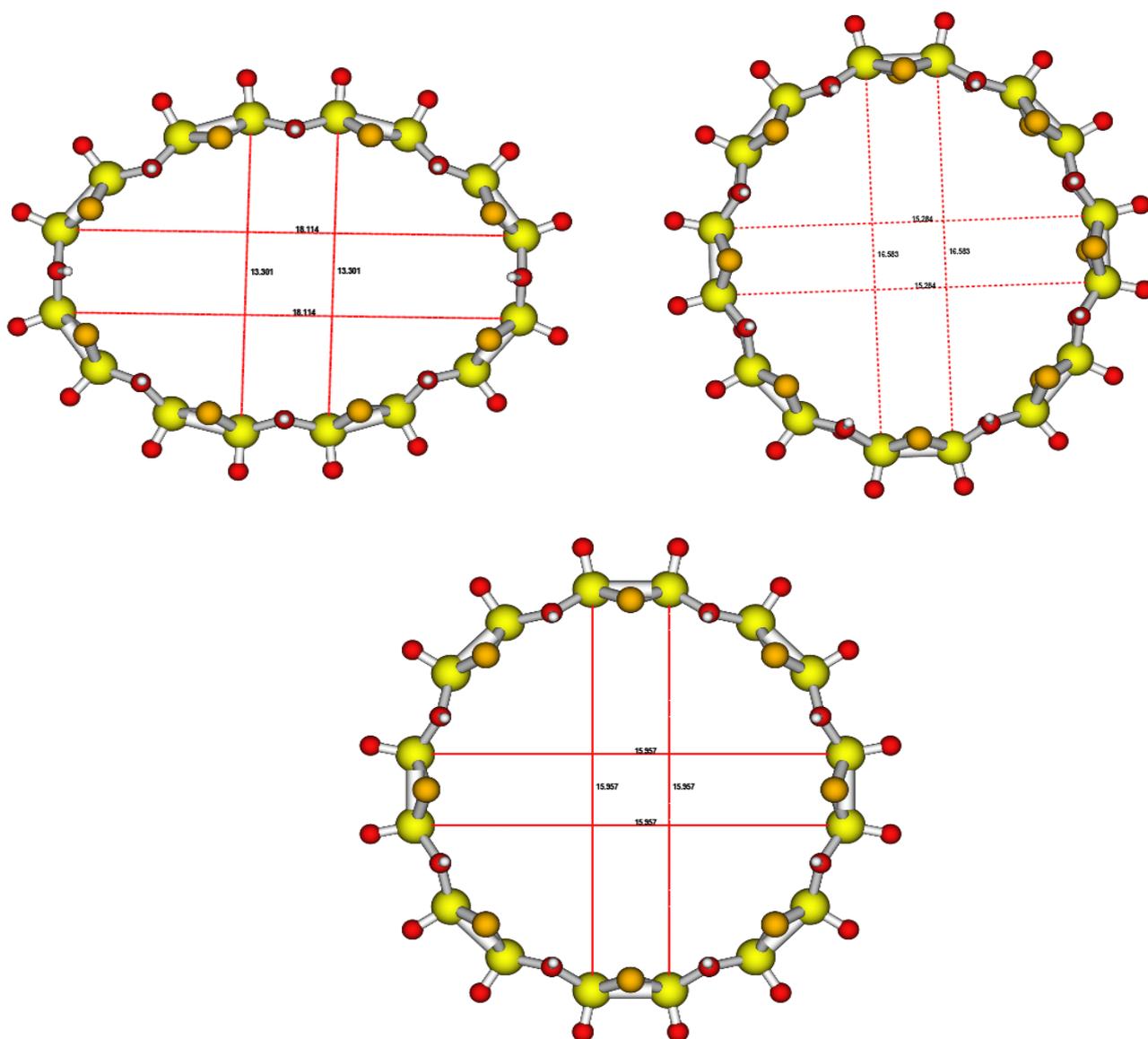


Figure 5.2.2.1.1 Les trois structures calculées pour le fragment $[\text{Mo}_{16}]$

5.2.2.2 Le dianion PDA²⁻

Plusieurs configurations correspondant à des groupes de symétrie distincts sont possibles pour l'ion phénylène diacétate en fonction de l'orientation relative des groupements carboxylates. Ces configurations et les énergies relatives calculées pour un ion isolé sont présentées dans la figure 5.2.2.2.1. Les configurations les plus favorables, de symétrie C₂ et C_i, sont énergétiquement équivalentes. L'énergie de liaison correspondante, qui sera utilisée comme référence pour ce fragment, est égale à -145.283 eV pour l'ion isolé. Toutefois, les dianions PDA²⁻ encapsulés dans la roue [Mo₁₆] se présentent dans une configuration de symétrie D_{2h} qui nécessite une activation de 4.2 kcal.mol⁻¹ pour la molécule isolée (Figure 5.2.2.2.1).

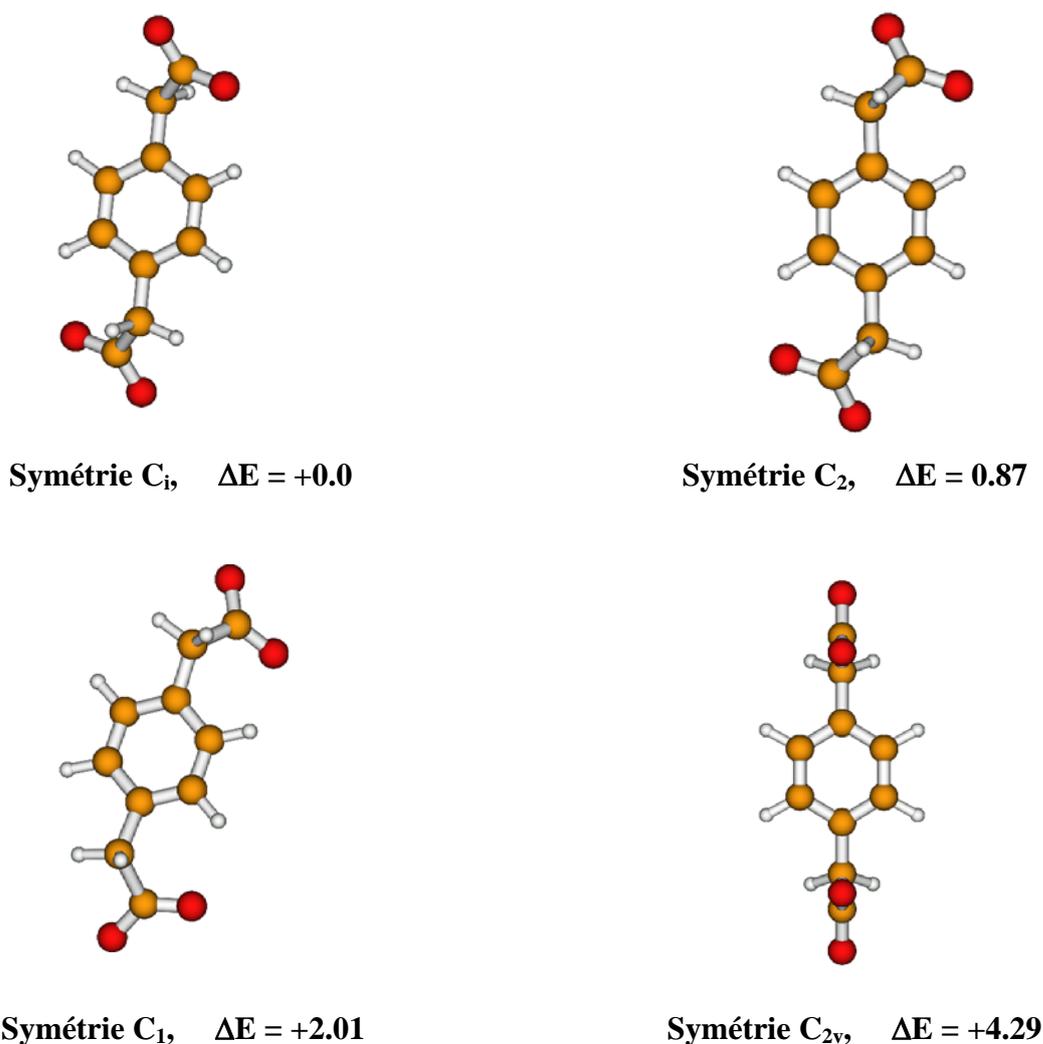


Figure 5.2.2.2.1 Les configurations du phénylène diacétate et leur énergie relative (kcal.mol⁻¹)

5.2.2.3 Les clusters d'eau (H₂O)₂ et (H₂O)₄

Le dimère de l'eau a été optimisé dans sa structure classique. Pour le tétramère, la structure la plus stable correspond à un cycle plan contenant les 4 atomes d'oxygène engagés dans 4 liaisons O-H...O, les autres protons étant positionnés de part et d'autre du cycle en alternance.

Pour résumer, les énergies de référence des fragments (eV) sont les suivantes :

	Fragment isolé
(H ₂ O) ₂	-28.281
(H ₂ O) ₄	-57.416
PDA ²⁻	-145.283
[Mo ₁₆]	-537.629

5.3 Résultats et discussion

Les optimisations effectuées ont eu pour but essentiel de confirmer la possibilité d'un mouvement de balancier du complexe [Mo₁₆(PDA)₂]⁴⁺ impliquant un intermédiaire de symétrie D_{2h} (Figure 5.2.1.1), et d'analyser l'influence de la solvatation, d'une part au travers des molécules d'eau individuelles encapsulées dans la structure ; et d'autre part en incluant dans les modèles les plus réalistes l'effet d'un continuum diélectrique simulant un solvant aqueux. Trois séries de modèles ont été considérés : i) un modèle « anhydre » dans lequel aucune molécule d'eau n'est insérée dans la structure ; ii) un modèle à deux molécules d'eau insérées dans l'état de transition supposé, de façon à comparer la contribution des molécules d'eau insérées dans les « poches » délimitées par le cycle inorganique et les molécules de PDA, et celle des molécules pontant les groupements carboxylates des deux ligands ; iii) enfin un modèle à 4 molécules d'eau insérées reproduisant d'une part la configuration observée et la configuration intermédiaire supposée, et d'autre part deux configurations intermédiaires hypothétiques correspondant à une configuration éclipsée du PDA, mais dans lesquelles les 4 molécules d'eau sont situées i) soit hors du plan du cycle, ii) soit dans le plan, mais à proximité des groupements (COO)⁻. Les résultats sont résumés dans la Table 5.1

Table 5.1 $(H_2O)_n@[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$: Energie de liaison E du complexe isolé ou solvaté (eV) ; énergie relative E_{adjust} des fragments dans la géométrie d'équilibre du complexe ($kcal.mol^{-1}$) ; bilan énergétique ΔE de la formation du complexe par rapport aux fragments ($kcal.mol^{-1}$). Les valeurs de ΔE et E_{adjust} sont rappelées pour quelques complexes $[Mo_{12}(carboxylate)]^{2-}$.

Complexe	Symétrie	E (isolé) eV	ΔE kcal/mol	E_{adjust} $[Mo_{2n}]$ kcal/mol	E_{adjust} [guests] kcal.mol	E (solvaté) eV (E_{rel}) (kcal/mol)
$[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$	C_{2h}	-833.36	-119.1	117.5	20.8	
$[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$	D_{2h}	-833.91	-131.8	90.7	12.4	
$(H_2O)_2@[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$	D_{2h}^a	-862.08	-129.2	89.5	13.5	
$(H_2O)_2@[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$	D_{2h}^b	-862.26	-133.4	88.8	13.5	
$(H_2O)_4@[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$	C_i^c	-891.22	-129.3	103.8	23.4	-908.36 (+ 0.0)
$(H_2O)_4@[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$	D_{2h}^d	-890.22	-106.3	86.4	14.3	-907.05 (+30.2)
$(H_2O)_4[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$	D_2^e	-891.81	-143.1	83.6	14.0	-907.92 (+10.1)
$(H_2O)_4[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$	C_2^f	-891.40	-134.0	90.5	7.18	-908.50 (+ 3.2)
<hr/>						
$[Mo_{12}(Adip)]^{2-}$			-146.3	38.3	1.8	
$[Mo_{12}(Terephthalate)]^{2-}$			-140.9	37.8	1.5	
$[Mo_{12}(Trimésate)]^{3-}$			-238.4	57.8	2.9	

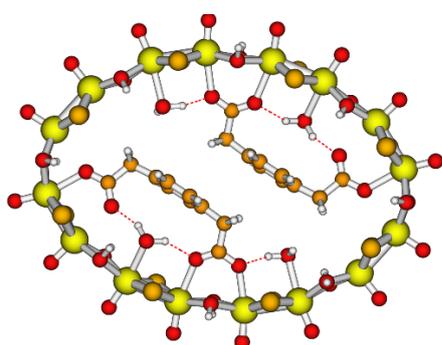
^a Molécules d'eau à l'intérieur de la sous-cavité formée par les deux groupements carboxylates d'un même ligand PDA^{2-} . ^b Molécules d'eau pontant les groupements carboxylates des deux ligands PDA^{2-} . ^c Molécules d'eau encapsulées dans le plan moyen du cycle inorganique, ligands PDA^{2-} décalés (structure observée). ^d Molécules d'eau encapsulées dans le plan moyen du cycle inorganique, ligands PDA^{2-} éclipsés. ^e Molécules d'eau hors du plan moyen du cycle, ligands PDA^{2-} éclipsés. ^f Molécules d'eau encapsulées dans le plan moyen du cycle inorganique, ligands PDA^{2-} éclipsés, contraintes de symétrie réduites (voir Figure 5.3.1).

L'analyse des résultats obtenus sur le complexe tétrahydraté non solvaté n'est pas en contradiction avec la possibilité théorique d'un mouvement de « flip-flop » passant par

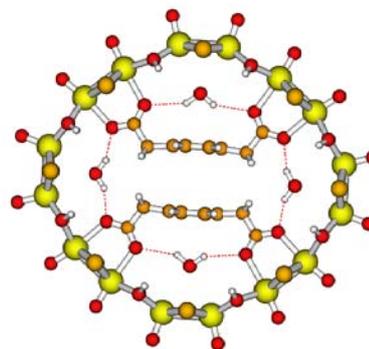
l'intermédiaire d'une conformation éclipsée pour les ligands PDA^{2-} , à condition que l'on contraigne les molécules d'eau à évoluer exclusivement à l'intérieur de la cavité inorganique. L'intermédiaire le plus symétrique (D_{2h}) respecte une stricte équivalence pour l'environnement des protons de même type. Il est associé à une enthalpie d'activation de $23.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, que l'on peut comparer à l'estimation de la variation d'énergie libre ΔG^\ddagger déduite des températures de coalescence des pics RMN des protons des méthylènes et du cycle aromatique en solution D_2O ($16.7 \pm 0.24 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cependant, la stabilisation apportée par les molécules d'eau dans cette position reste faible, alors qu'un glissement des quatre molécules d'eau vers les groupements $(\text{COO})^-$ donneront lieu à des interactions plus énergétiques. La structure obtenue pour le modèle de la forme observée de $(\text{H}_2\text{O})_4@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$ confirme que les molécules d'eau internes et externes aux poches formées par la coordination des molécules de PDA^{2-} ont un rôle sensiblement différent dans le réseau des liaisons hydrogènes intramoléculaires. Les molécules d'eau internes aux ligands forment avec les deux fonctions carboxylate un système $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ et la position des atomes d'oxygène de l'eau est légèrement décalée par rapport au plan moléculaire moyen ($\pm 0.5 \text{ \AA}$), en accord avec la structure cristalline. On notera que ce défaut de planéité suffit à réduire la symétrie moléculaire postulée de C_{2h} à C_i . D'autre part, les molécules d'eau extérieures aux « poches » du ligand forment une seule liaison hydrogène $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ strictement coplanaire au cycle inorganique, alors que le second proton pointe dans une direction proche de la perpendiculaire, en respectant le centre d'inversion (Figure 5.3.1).

Il est intéressant de constater que la position décalée des deux ligands PDA^{2-} dans la structure observée, conférant à la molécule une symétrie C_i , apparaît comme une conséquence de la présence des molécules d'eau encapsulées et de la stabilisation qu'elles apportent au système. La molécule anhydre apparaît en effet sensiblement plus stable ($12.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) sous la forme symétrique D_{2h} , avec une conformation éclipsée pour les deux ligands. Sous la forme anhydre, l'énergie requise pour l'adaptation mutuelle des fragments apparaît en effet particulièrement élevée ($117.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $20.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le cycle et les deux ligands, respectivement). Dans la structure D_{2h} , le coût de l'adaptation structurale s'abaisse sensiblement pour l'ensemble des fragments. Avec des valeurs respectives de $90.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $12.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $[\text{Mo}_{16}]$ et $2*[\text{PDA}^{2-}]$ les quantités E_{adjust} apparaissent néanmoins sensiblement plus élevées que celles obtenues pour la plupart des complexes de la série $[\text{Mo}_{12}\text{-dicarboxylate}]^{2-}$, même en tenant compte de la présence de deux ligands (Table 5.1). Ces valeurs élevées s'expliquent par les interactions répulsives générées par la proximité des

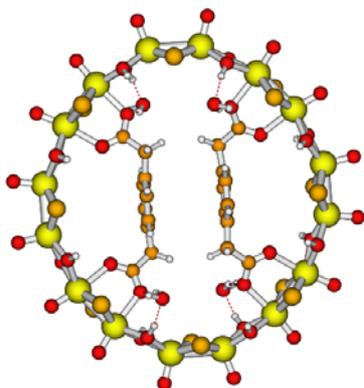
deux ligands (distances cycle-cycle inférieures à 3.62 Å) et par les distances Mo-O très courtes, en particulier dans le cas du complexe anhydre de symétrie C_{2h} (4 distances Mo-O de l'ordre de 2.20 Å) qui perturbent fortement l'environnement local du métal hexacoordiné. On notera également que dans les formes C_{2h} et C_i , les deux oxygènes des ligands proches du rayon de courbure maximal du cycle inorganique sont chacun à distance de liaison de deux atomes métalliques, ce qui accroît la perturbation du cycle pentacoordiné. Bien entendu, cette forte coordination des ligands internes est à l'origine de la stabilisation du système host-guest, qui s'élève à 119 kcal.mol⁻¹, pour le complexe isolé anhydre dans la structure C_{2h} . En raison du coût élevé de l'adaptation mutuelle, cette valeur est néanmoins plus faible que les ordres de grandeur de 140 kcal.mol⁻¹ calculés pour les complexes [Mo₁₂-dicarboxylate]²⁻ et deux fois inférieure à l'énergie de formation de [Mo₁₂-Trimésate]³⁻ (Table 5.1). En fait, le stress stérique est fortement réduit dans la forme symétrique D_{2h} , où la séparation interligand passe de 3.62 à 3.91 Å. L'énergie d'ajustement des fragments diminue de 35 kcal.mol⁻¹ au total, et l'exothermicité associée à la formation du complexe augmente, dans des proportions plus modestes, à 131.8 kcal.mol⁻¹.



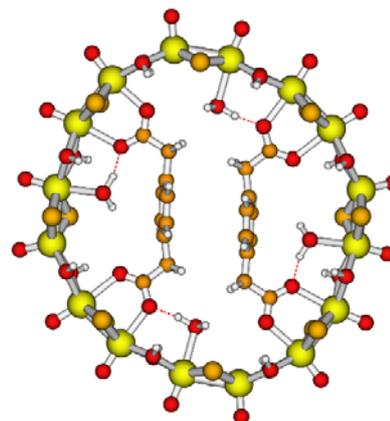
A



B



C



D

Figure 5.3.1 Structures optimisées pour $(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$: forme expérimentale (C_i), ligands PDA^{2-} décalés, **A** ; état de transition supposé, ligands PDA^{2-} éclipsés, symétrie D_{2h} , **B** ; ligands DPA^{2-} éclipsés, molécules d'eau extérieures au plan du complexe (D_2), **C** ; ligands DPA^{2-} éclipsés, molécules d'eau encapsulées, symétrie réduite (C_2), **D**.

Table 5.2 Distances Mo-O (métal-carboxylate), C-C (méthylène-méthylène pour les structures D_2 ou D_{2h} , cycle-cycle pour les structures C_{2h} ou C_i), O...H (liaisons hydrogènes) optimisées dans les différents modèles, définis comme dans la Table 5.1

Complexe	Symétrie	$E_{\text{adjust}} [\text{Mo}_{2n}]$ kcal/mol	$E_{\text{adjust}} [\text{guests}]$ kcal/mol	Mo- O_{PDA} Å	C...C Å	O...H Å
$[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$	C_{2h}	117.5	20.8	2.219	3.618	
				2.190		
				2.346		
				2.442		
				2.673		
$[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$	D_{2h}	90.7	12.4	2.339	3.911	
				2.374		
$(\text{H}_2\text{O})_2@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$	D_{2h}	89.5	13.5	2.304	3.744	2.402
				2.476		
$(\text{H}_2\text{O})_2@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$	D_{2h}	88.8	13.5	2.362	3.613	1.914
				2.416		
$(\text{H}_2\text{O})_4@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$	C_i	103.8	23.4	2.362	3.654	1.621
				2.423		1.742
				2.358		1.891
				2.636		
				2.774		
$(\text{H}_2\text{O})_4@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$	D_{2h}	86.4	14.3	2.366	3.545	1.964
				2.450		2.460
$(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$	D_2	83.6	14.0	2.375	4.313	1.997
				2.421		
$(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$	C_2	90.5	7.18	2.391	4.025	1.565
				2.510		1.617

Le complexe $[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4+}$ anhydre devrait donc adopter la symétrie D_{2h} ; le renversement des stabilités relatives entre les différentes conformations est un effet conjugué de l'hydratation intramoléculaire et de la solvataion externe – ou du champ cristallin.

Les modèles de complexe hydraté en symétrie D_{2h} montrent que l'introduction de 2 ou 4 molécules d'eau à l'intérieur de la cavité peut s'effectuer sans difficulté : aucune modification notable de l'énergie d'ajustement des fragments n'est enregistrée. Pour les deux isomères de $(\text{H}_2\text{O})_2@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4+}$, la valeur de $-\Delta E$ reste sensiblement constante autour de $130 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ce qui signifie que l'énergie des liaisons hydrogènes formées avec les carboxylates est du même ordre que celle enregistrée dans le dimère de l'eau. Par contre, $-\Delta E$ diminue fortement pour $(\text{H}_2\text{O})_4@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4+}$ (D_{2h}), ce qui met en évidence la faiblesse du réseau de liaisons hydrogènes dans la structure D_{2h} postulée, par comparaison avec celui d'un tétramère $(\text{H}_2\text{O})_4$. La structure observée, de symétrie C_i , reste contrainte stériquement, mais ne l'est plus sur le plan de la symétrie ; le réseau des liaisons hydrogènes obtenu dans cette configuration stabilise globalement le système d'une dizaine de kcal/mol. par rapport à la configuration anhydre équivalente (Table 5.1).

Bien que l'ordre des stabilités relatives calculées pour les formes C_i et D_{2h} de $(\text{H}_2\text{O})_4@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4+}$ soit conforme qualitativement et même quantitativement à l'observation, on peut s'interroger d'une part, sur l'effet d'une relaxation des contraintes de symétrie D_{2h} sur l'efficacité du réseau des liaisons hydrogènes ; et d'autre part sur l'influence d'une solvataion globale. Pour évaluer l'effet d'un relâchement des contraintes, deux tentatives ont été effectuées. D'une part, les 4 molécules d'eau ont été extraites de la cavité et placées de part et d'autre du plan moléculaire, de façon à interagir librement avec les carboxylates. Cette configuration présente l'avantage de conserver une symétrie élevée (D_2) tout en autorisant des liaisons H fortes avec les 4 fonctions $(\text{COO})^-$. Ces liaisons ont effectivement été obtenues, mais chaque molécule d'eau interagit également avec un groupement hydroxo et avec un ligand sulfido pontants (Figure 5.3.1, schéma de droite). La stabilité de l'ensemble en est renforcée de façon très significative ($-\Delta E = 143.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$), et la forme éclipsée des ligands PDA^{2-} conduit, comme pour le modèle anhydre, à la structure la plus stable de $(\text{H}_2\text{O})_4@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4+}$ supposé non solvato.

L'autre tentative effectuée pour relâcher les contraintes de la symétrie D_{2h} sur les liaisons hydrogènes consiste à autoriser un déplacement concerté des molécules d'eau à l'intérieur de la cavité, de façon à maintenir un contact optimal avec les carboxylates lors de la translation des ligands PDA^{2-} . La configuration ainsi obtenue (Figure 5.3.1-D) conduit à un

résultat intéressant et inattendu : bien que les deux ligands PDA^{2-} restent en position éclipsée, des liaisons hydrogènes fortes stabilisent une configuration C_2 ou pseudo- D_{2h} si l'on considère que les seules molécules d'eau apportent une perturbation mineure à la symétrie du complexe et à l'environnement des protons des ligands. L'énergie calculée pour cette configuration est sensiblement équivalente, et même légèrement inférieure ($-4.17 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Table 5.3.1) à celle de la structure observée. Cette différence étant conservée dans le modèle solvaté, il est dès lors possible d'avancer deux hypothèses :

- i) la légère préférence calculée pour la forme pseudo- D_{2h} n'est pas corroborée par l'observation. L'écart énergétique étant très faible, il pourrait être attribué soit à la précision insuffisante de notre modèle, soit au fait d'avoir négligé la contribution des molécules d'eau présentes à proximité du complexe, mais non encapsulées ;
- ii) la barrière de $16.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ déduite de la coalescence des pics RMN en fonction de la température ne correspond sans doute pas à une configuration dans laquelle les deux ligands PDA^{2-} sont en position éclipsée. Nos résultats montrent que cette configuration doit être interprétée comme celle d'un intermédiaire de basse énergie. Nous sommes donc conduits à postuler l'existence d'un état de transition intervenant au cours du glissement des ligands depuis la position décalée telle qu'elle est observée dans la structure cristalline, vers la position éclipsée. Cet état de transition et la barrière énergétique associée pourraient être liés au changement dans le mode de coordination des ligands PDA^{2-} qui intervient entre les formes C_i et pseudo- D_{2h} . Dans cette dernière, les deux groupements carboxylates pontent un groupement $\text{Mo}-(\mu\text{-S})_2\text{-Mo}$ (Figures 5.3.1-B,-D) Cette position est a priori plus favorable : c'est celle qui est observée pour l'ensemble des complexes oxothiomoledates ; mais elle est désavantagée par le contact rapproché des groupements méthylènes. Par contre, dans la forme C_i observée, l'un des groupements COO^- de chaque ligand pontent un groupement $\text{Mo}-(\mu\text{-OH})_2\text{-Mo}$ (Figure 5.3.1-A). Le passage concerté des groupements COO^- d'une position à l'autre exige une décoordination nécessairement défavorable. Pour que la symétrie entre les formes C_i « droite » et « gauche » soit respectée, le processus dynamique devrait également faire intervenir un échange entre les molécules d'eau encapsulées et des molécules d'eau externes.

La réoptimisation sous COSMO des différentes structures possibles pour $(\text{H}_2\text{O})_4@[\text{Mo}_{16}(\text{PDA})_2]^{4-}$ démontre combien il importe de superposer l'effet global du continuum diélectrique à l'effet local du réseau des liaisons hydrogènes. L'introduction de COSMO se traduit en effet par une interversion de l'ordre des stabilités relatives entre la

conformation non coplanaire (D_2) et la conformation observée (C_i) du complexe tétrahydraté (Table 5.1). On peut attribuer cette interversion d'une part à l'effet d'écran exercé sur les sites chargés par les molécules d'eau individualisées dans la configuration D_2 , et d'autre part à l'accroissement du volume de la cavité entraîné par une association non coplanaire ; ces deux effets sont bien entendu moins sensibles lorsque les molécules d'eau sont encapsulées à l'intérieur du cycle inorganique. D'autre part, l'état de transition supposé de symétrie D_{2h} reste fortement déstabilisé par rapport à la forme observée (+30.2 kcal.mol⁻¹), mais aussi par rapport aux deux autres intermédiaires possibles (Table 5.1). Par contre, la configuration éclipsée pseudo- D_{2h} reste favorisée par ~ 4.17 kcal.mol⁻¹ par rapport à la configuration C_i observée. Cette proximité énergétique conduit à considérer la forme éclipsée comme un intermédiaire de basse énergie ayant une certaine stabilité.

5.4 Conclusion

Le traitement DFT appliqué à différents modèles du complexe $[Mo_{16}(PDA)_2]^{4-}$ encapsulant 0, 2, ou 4 molécules d'eau a conduit à une modification du schéma initialement proposé pour expliquer la coalescence observée des pics RMN du proton à température ambiante. La forme strictement D_{2h} considérée dans ce schéma comme l'état de transition d'un processus dynamique évolue en effet spontanément vers une forme qui n'est pas la structure observée de symétrie C_i , mais vers une forme « pseudo- D_{2h} » dans laquelle les ligands restent en position éclipsée, alors que les molécules d'eau encapsulées s'associent étroitement aux carboxylates par des liaisons hydrogènes fortes. Il est alors probable que la barrière énergétique associée au glissement « droite \leftrightarrow gauche » des ligands PDA^{2-} provienne de la décoordination concertée de deux des quatre groupements carboxylates, une étape nécessaire au passage de la forme C_i à l'intermédiaire stabilisé proche de la symétrie D_{2h} .

5.5 Références

- [1] J.-F. Lemmonier, Thèse de l'Université de Versailles, **2007**.
- [2] (a) B. Keita et al, *J. Mater. Chem*, **2008**, 18, 3196-3199.
(b) E. Cadot, Private Communication.
- [3] J.-F. Lemmonier, S. Floquet, J. Marrot, E. Terrazzi, C. Piguet, P. Lesot, A. Pinto, E. Cadot, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3548.

6 Dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD)

6.1 Quelques avancées apportées par la dynamique moléculaire Car-Parrinello dans l'étude des propriétés physico-chimiques de systèmes métalliques

L'utilisation de la dynamique moléculaire *ab initio* a été étendue ces dernières années à l'étude des processus dynamiques susceptibles d'affecter la structure et la réactivité de solides, d'agrégats ou de complexes incluant des atomes métalliques. Nous présenterons brièvement dans les pages qui viennent quelques exemples de ces applications.

6.1.1 Transfert de protons et interaction Ti-H₂O dans des cristaux de zéolites

En considérant les zéolites comme des solvants solides et structurés, mais susceptibles de se comporter comme un réservoir de chaleur à l'égard des molécules adsorbées, Fois et Gamba ont mis en évidence une corrélation entre le mouvement du réseau aluminosilicate de la sodalite et le va-et-vient rapide du proton dans l'anion [HO...H...OH]⁻ simplement encapsulé dans une cage β, sans former de liaison hydrogène avec les oxygènes du réseau.^[1] Dans une étude plus récente, le même groupe examine l'interaction titane-eau dans une zéolite de structure relativement simple, l'offretite, dans laquelle un site silicium sur 18 a été remplacé par un atome de titane. La déformation de la maille induite par la substitution a été calculée, et il a été montré que l'influence de l'eau sur la sphère de coordination du titane diffère fortement suivant qu'il existe ou non une interaction entre deux molécules d'eau : la présence sur un même site d'un dimère d'eau entraîne une coordination de ce dimère sur le centre métallique, alors que le titane reste très peu affecté par le voisinage d'une molécule d'eau isolée.^[2] Enfin, Benco et al ont étudié le comportement des zéolites super-acides résultant de la fixation sur les sites oxygènes de protons présents pour équilibrer le défaut de charge résultant des substitutions Al/Si. Le processus dynamique de migration inter-site de ces protons par l'intermédiaire d'une molécule d'eau a été étudié en fonction de la présence ou non d'ions Na⁺ extérieurs au réseau. D'autre part, le transfert de ces protons sur une molécule d'hydrocarbure présente dans le canal principal et non adsorbée sur les parois à haute température, a été modélisé.^[3]

6.1.2 Catalyse hétérogène sur des surfaces activées

L'étude des surfaces et des processus catalytiques susceptibles de s'y dérouler est également accessible à la modélisation dynamique. A titre d'exemple, Kostuas et Parrinello, ont étudié les processus d'adsorption sur une surface (001) de MgCl_2 activée par irradiation électronique.^[4] Les différents types de défauts ponctuels, produits par le départ d'un seul ou deux atomes de chlore neutre ou anionique se sont montrés particulièrement réactifs par rapport à l'adsorption de TiCl_4 , formant ainsi, après réorganisation, des sites potentiels stables en vue d'une catalyse Ziegler-Natta.

6.1.3 Comparaison énergétique et structurale de formes isomères^[5]

Les molécules CuO_2 et $[\text{CuO}_2]^-$ peuvent exister sous trois géométries, la structure linéaire O-Cu-O, la forme CuOO courbée, de symétrie C_s , et forme triangulaire (side-on) CuO_2 , de symétrie C_{2v} . Plusieurs états de spin ($S = 1/2$ ou $3/2$ pour la molécule neutre ; $S = 0$ ou 1 pour l'anion) sont également en compétition. L'utilisation d'une approche de dynamique amortie a permis de localiser le minimum global et les minima locaux dans leur géométrie d'équilibre. Pour la molécule neutre, la forme CuOO courbée, dans une configuration de spin $1/2$ a été trouvée la plus stable, mais les formes linéaire et side-on, également de spin $1/2$, sont énergétiquement très proches ($\Delta E = +0.36$ eV chacune). Pour l'anion, par contre, l'état fondamental correspond à la forme linéaire haut spin, alors que les deux autres structures sont déstabilisées de ~ 2 eV. La simulation dynamique à haute température a toutefois permis de confirmer les observations selon lesquelles les deux structures bent et side-on coexistent à des énergies très proches et dans les deux états de spin, dans le spectre photoélectronique.^[5]

6.1.4 Agrégats de soufre : travaux antérieurs et calibration de nos paramètres de calcul.

Les premières applications de la dynamique moléculaire Car-Parrinello ont été effectuées sur le silicium, considéré d'abord dans l'état solide massif,^[6] puis dans l'état liquide,^[7] et enfin sous forme d'agrégats.^[8] Cette étude sur les agrégats de petite et moyenne nucléarité a été ensuite étendue aux éléments chalcogènes, et en particulier au soufre.^[8,9] Bien entendu, le problème essentiel relatif aux agrégats concerne la détermination non ambiguë de

la géométrie associée au minimum global, un problème excessivement difficile à traiter avec les méthodes quantiques traditionnelles lorsque la nucléarité dépasse 4 ou 5, en raison de la multiplication des structures possibles, associées chacune à un minimum local. Les études de Hohl et al sur les agrégats S_2 à S_{13} ,^[8] revues ensuite et complétées jusqu'à S_{18} par Jones et Ballone^[9,10] ont permis de modéliser le comportement dynamique de ces agrégats dans un processus d'interconversion entre les structures de plus basse énergie. Une description géométrique complète a été proposée pour celles-ci, sur laquelle nous nous sommes basés pour calibrer notre approche méthodologique et les paramètres de calcul, tout particulièrement en ce qui concerne la valeur du cutoff et les pseudopotentiels utilisés pour l'atome de soufre, développés par J. Hütter et M. Boero. A titre d'exemple, nous avons calculé point par point (Figure 6.1.4.1, courbe en noir) la courbe d'énergie potentielle d'un dimère du soufre en variant la distance par pas de 0.01Å. La courbe en rouge, utilisée pour déterminer la fréquence de vibration à l'équilibre, représente le potentiel approximé par un polynôme du second ordre.

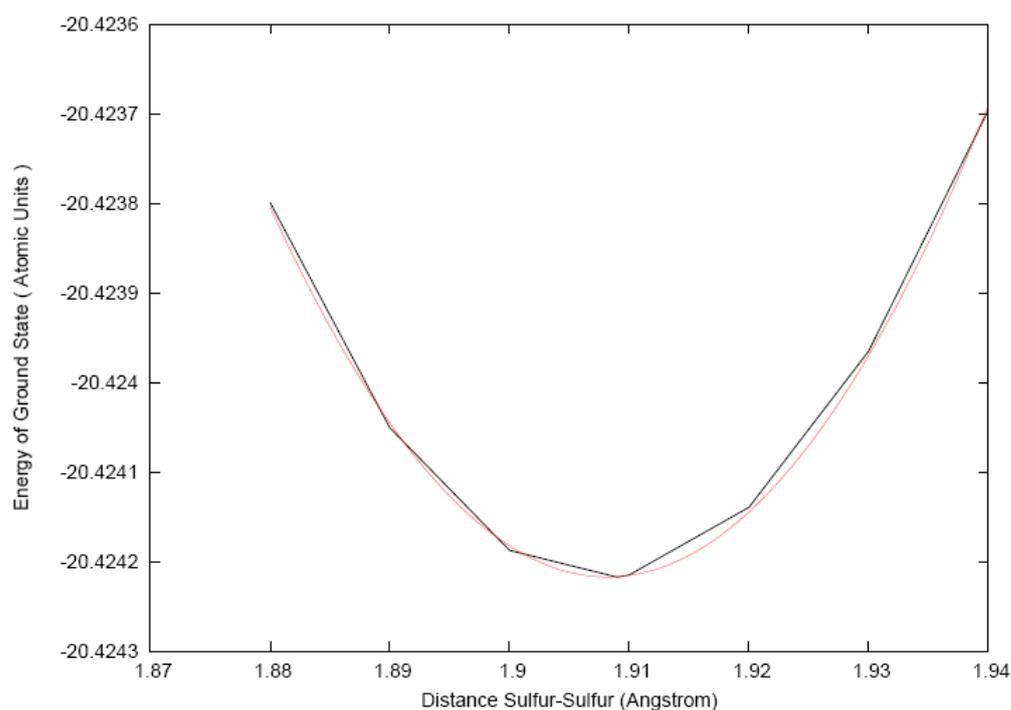


Fig. 6.1.4.1 Courbe d'énergie potentielle d'un dimère de soufre

La distance d'équilibre calculée est de $r_e = 1.91 \text{ \AA}$ et la fréquence $\omega_e = 693.6 \text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs sont en accord raisonnable avec celles calculées par Jones et Ballone ($r_e = 1.94 \text{ \AA}$; $\omega_e = 665.0 \text{ cm}^{-1}$), ainsi qu'avec les valeurs observées ($r_e = 1.89 \text{ \AA}$; $\omega_e = 726.0 \text{ cm}^{-1}$). Cette étude sur S_2 a été complétée par une série de calculs ayant pour objectif l'optimisation géométrique

d'un certain nombre de structures ayant été préalablement déterminées dans le cadre du travail de Jones et Ballone.^[9] Les structures réoptimisées dans le cadre de ce travail de calibration, en utilisant les critères de convergence discutés dans le chapitre 6, sont présentées dans la figure 6.1.4.2

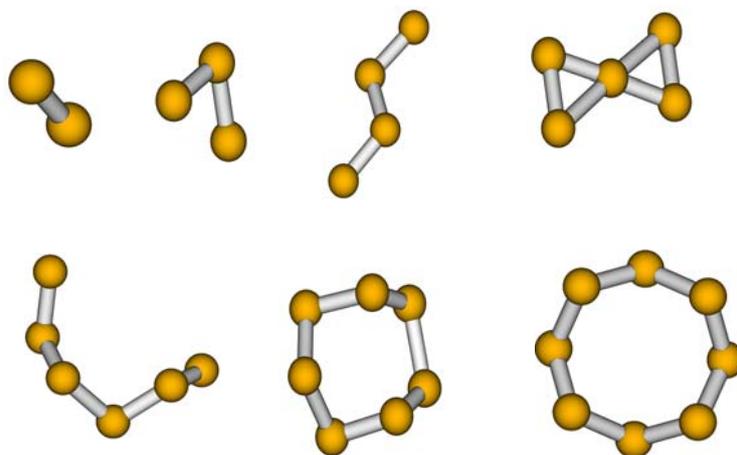


Fig. 6.1.4.2 Structure optimisée en dynamique moléculaire ab initio pour certains isomères d'agrégats de soufre

Ces structures reproduisent certaines des conformations d'équilibre obtenues par Jones et Ballone pour S_4 (Ref. 9, Figure 1, structure 4b) ; S_5 (Ref. 9, Figure 1, structure 5b), S_6 (Ref. 9, Figure 2, structure 6c), S_7 (Ref. 9, Figure 2, structure 7b) et S_8 (Ref. 9, Figure 2, structure 8a).

La structure des agrégats binaires relève d'une problématique analogue. H. Gérard et al ont proposé récemment une réinvestigation de la structure des agrégats $(LiCl)_n$ ($n = 1-4$) et $(LiCH_3)_n$ ($n = 1-6$).^[11]

6.1.5 Dynamique des agrégats : nanotubes de carbone, sodium, métaux relativistes

Une application très récente de la dynamique moléculaire Car-Parrinello a conduit à la première modélisation d'une jonction carbone-métal entre un nanotube monoparoie et une surface d'aluminium ou de palladium. Ce travail a conduit à une première estimation quantitative du phénomène de transport de charge dans cette région cruciale pour le comportement électrique global des conducteurs moléculaires.^[12]

Les agrégats métalliques de sodium de faible nucléarité ont été étudiés très tôt par la méthode standard de Car et Parrinello, dans laquelle l'algorithme de propagation et de calcul des forces sur la surface de potentiel de Born-Oppenheimer, associé à une évaluation quantique DFT de la distribution électronique, s'effectue dans un système infini soumis à des conditions aux limites périodiques.^[13,14] Plus tard, Blaise et coll.^[15] ont proposé de généraliser ce traitement dynamique à des agrégats de haute nucléarité en remplaçant le traitement DFT des électrons de valence par le traitement semi-classique de Thomas-Fermi étendu (ETF), dans lequel la densité électronique est considérée dans son ensemble, et non obtenue comme une somme de contributions mono-électroniques issues d'un jeu d'orbitales. L'évolution dynamique de la densité de charge dans des agrégats ioniques de 8 à 274 atomes de sodium a été obtenue, ainsi que la variation en fonction de la nucléarité des fréquences d'oscillation collective.

En 2002, le travail effectué par N. Richard et al sur le développement de bases et de pseudopotentiels pour les lanthanides et les actinides montre que les calculs de structure électronique effectués dans le formalisme DFT utilisant les ondes planes est adapté au traitement des métaux contenant des électrons f.^[16] Les calculs effectués sur le cérium d'une part, et sur les premiers actinides, du thorium au neptunium, permettent de retrouver les structures d'équilibre expérimentales. Plus récemment, Bühl et al ont simulé le comportement l'évolution dynamique de la sphère de coordination des nitrates d'uranyle $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ et $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)]^+$ en analysant en détail les effets d'interaction entre l'attraction métal-ligand, les répulsions ligand-ligand et le solvant.^[17]

6.1.6 Complexes moléculaires et réactivité dans le cadre d'une approche QM/MM de la dynamique Car-Parrinello

On a vu que la méthode de Car-Parrinello n'était pas nécessairement associée à un traitement purement quantique de type DFT. L'approche QM/MM, qui permet d'optimiser la modélisation « statique » de systèmes moléculaires étendus en adaptant la complexité du traitement à l'importance chimique de la région moléculaire traitée, a été implantée dans le schéma méthodologique Car-Parrinello. Dès 1985, Car et Parrinello avaient proposé une approche unifiée associant la dynamique moléculaire classique à l'approche quantique basée sur la DFT.^[18] Plus récemment, Rothlisberger et al, d'une part.^[19,20] Hutter et Parrinello, d'autre part^[21], ont adapté le principe de la partition de l'espace moléculaire caractéristique de

l'approche QM/MM au processus Car-Parrinello. Rothlisberger et al définissent un Lagrangien mixte faisant intervenir les termes d'énergie potentielle E_{QM} et E_{MM} caractéristiques des deux approches, ainsi qu'un terme $E_{QM/MM}$ introduisant l'effet électrostatique de l'environnement classique sur le fragment quantique.^[19,20] Cette méthode a fait l'objet d'applications dans le domaine de la catalyse et de la réactivité biochimique de complexes de métaux de transition, donnant accès aux propriétés dynamiques à température finie, en intégrant de manière directe les effets de solvant et d'environnement.^[22] L'approche de Hutter et Parrinello met également l'accent sur l'harmonisation des effets électrostatiques entre les fragments et sur un mode original de partition des liaisons apolaires (SPLAM : Scaled Position Linked Atom Method) par introduction d'un atome fictif dont la position est contrainte de façon à reproduire l'orientation et la force d'étirement de la liaison d'origine.^[21]

6.1.7 Comportement dynamique de la couche d'hydratation de Pb^{2+} , des vanadates et des polyoxométallates

La description de la solvation des cations métalliques et des ions moléculaires a longtemps fait l'objet de controverses faute d'une approche susceptible de prendre en compte l'aspect dynamique, essentiel dans les interactions ion-solvant. L'étude de la mobilité des molécules de solvant – et tout particulièrement de l'eau –, la distinction entre coordination et solvation, la caractérisation des différentes couches de solvant et leur interpénétration ont donc représenté un domaine d'investigation particulièrement actif pour la dynamique moléculaire Car-Parrinello. Une première couche de solvation de 4 molécules d'eau a été caractérisée autour des cations Li^+ avec un temps de résidence compris entre 20 et 50 ps.^[23,24] En ce qui concerne les cations métalliques hydratés, on citera à titre d'exemple l'étude récente de Gourlaouen, Gérard et Parisel sur l'ion Pb^{2+} , concluant à une heptacoordination dynamiquement holodirigée, mais statistiquement hémidirigée correspondant à une structure proche de la bipyramide pentagonale.^[25]

L'étude de la solvation des oxydes métalliques montre également l'étendue des applications possibles, depuis la vanadate mononucléaire $[VO_2]^+$ jusqu'aux complexes polyoxométallates de type Keggin, en passant par les complexes de l'uranyle mentionnés ci-dessus.^[16,17]

Bühl et Parrinello^[26] ont étudié le comportement dynamique de différents vanadates mononucléaires, anioniques ou cationiques, en liaison avec la structure de leurs couches de solvation. Le déplacement chimique du ^{51}V a été calculé au niveau DFT/B3LYP pour des positions instantanées représentatives le long des trajectoires en représentant les molécules d'eau par des charges ponctuelles, de façon à évaluer les effets combinés de la température et de la polarisation de charge due au solvant. En ce qui concerne plus spécifiquement $[\text{VO}_2]^+$ cette étude propose un nombre de coordination proche de 5 en solution et de 5.5 en phase gaz. L'influence de la solvation sur l'interprétation des spectres RMN a également fait l'objet d'étude récente de de la Lande et al sur l'évolution de la constante de couplage RMN $^1J_{\text{Li,C}}$ dans les organolithiens en fonction de leur degré d'agrégation.^[27]

Les résultats de Bühl et Parrinello sur les vanadates ont été complétés récemment par une étude de Sadoc et al^[28] portant sur le comportement dynamique de $[\text{VO}_2]^+$ en phase aqueuse, le dioxyde de vanadium étant initialement modélisé par le complexe $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ entouré de molécules d'eau. Les calculs effectués à 300K montrent une tendance à la dissociation spontanée en $[\text{VO}_2(\text{OH})_2]^-$, sauf si un milieu acide est simulé par l'addition de protons, auquel cas l'atome de vanadium montre une préférence pour la pentacoordination. La simulation dynamique effectuée à haute température (500K) à partir de $[\text{VO}_2]^+$ hydraté en milieu protoné aboutit à $\text{VO}(\text{OH})_3$ comme étant la structure la plus stable, alors que cette forme réactive apparaît très minoritaire à température ambiante.

Parallèlement à ces travaux, le groupe de J. M. Poble a étudié le comportement en milieu aqueux des anions α -Keggin de formule $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ge}, \text{As}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \dots$) que l'on peut décrire comme des cages neutres $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ résultant de la condensation en milieu acide d'oxydes de W^{VI} autour d'un fragment $[\text{XO}_4]^{n-}$. La modélisation de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ montre que la solvation s'effectue en priorité sur les oxygènes terminaux, en raison de leur plus grande accessibilité. Toutefois, le temps de résidence moyen d'une molécule d'eau est plus grand sur les oxygènes pontants, du fait de leur caractère nucléophile plus marqué.^[29] L'étude de la solvation en fonction de la charge (n variant de 3 à 5 pour $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{Al}$) et de la nature des contre-ions ($\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) montre une évolution dynamique complexe résultant de la compétition entre les interactions électrostatiques anion/cation et la stabilité de l'enveloppe de solvation.^[30]

6.1.8 Porphyrines métalliques et systèmes analogues

L'approche de la dynamique amortie dans le cadre de la méthode CPMD a été utilisée par Rovira et al^[31-33] pour aborder la problématique des hypersurfaces de potentiel des complexes M-porphyrine-L1,L2 (M = Fe, Co ; L1 = O₂, CO, NO, S(CH₃)₂ ; L2 = imidazole). Ce problème est particulièrement complexe du fait de la multiplicité des états de spin possibles, du caractère non-innocent du ligand porphyrine, du déplacement de l'atome métallique par rapport au plan des atomes d'azote, et de la labilité des liaisons M-L1, L2.

6.1.9 Références

- [1] E. Fois, A. Gamba, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 1794.
- [2] E. Fois, A. Gamba, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 154.
- [3] (a) L. Benco, T. Demuth, J. Hafner, F. Hutschka, *J. Chem. Phys.*, 1999, 111, 7537. (b) Benco, T. Demuth, J. Hafner, F. Hutschka, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, 42, 1. (c) T. Demuth, J. Hafner, L. Benco, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem.*, 2000, 104, 4593. (d) L. Benco, T. Demuth, J. Hafner, F. Hutschka, *Chem. Phys. Letters*, 2000, 324, 372.
- [4] K. Costuas, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 4477.
- [5] Y. Pouillon, C. Massobrio, *Chem. Phys. Letters*, 2000, 331, 290.
- [6] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55, 2471.
- [7] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 60, 204.
- [8] (a) P. Ballone, W. Andreoni, R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 60, 271. (b) D. Hohl, R. O. Jones, R. Car, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, 1988, 89, 6823.
- [9] R. O. Jones, P. Ballone, *J. Chem. Phys.*, 2003, 118, 9527.
- [10] R. O. Jones, P. Ballone, *J. Chem. Phys.*, 2003, 119, 8704.
- [11] H. Gérard, A. de la Lande, J. Maddaluno, O. Parisel, M. E. Tuckerman, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 4787.
- [12] V. Vitale, A. Curioni, W. Andreoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 5848.
- [13] P. Ballone, W. Andreoni, R. Car, M. Parrinello, *Europhys. Lett.*, 1989, 8, 73.
- [14] U. Röthlisberger, W. Andreoni, *J. Chem. Phys.*, 1991, 94, 8129.
- [15] P. Blaise, S. A. Blundell, C. Guet, *Phys. Rev. B*, 1997, 55, 15856.
- [16] N. Richard, S. Bernard, F. Jollet, M. Torrent, *Phys. Rev. B*, 2002, 66, 235112
- [17] M. Bühl, R. Diss, G. Wipff, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 5196.
- [18] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55, 2471.
- [19] A. Laio, J. VandeVondele, U. Rothlisberger, *J. Chem. Phys.*, 2002, 116, 6941.
- [20] M. C. Colombo, L. Guidoni, A. Laio, A. Magistrato, P. Maurer, S. Piana, U. Rohrig, K. Spiegel, M. Sulpizi, J. VandeVondele, M. Zumstein, U. Rothlisberger, *Chimia*, 2002, 56, 11.
- [21] M. Eichinger, P. Tavan, J. Hutter, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 10452.
- [22] L. Guidoni, P. Maurer, S. Piana, U. Rothlisberger, *Quant. Struct-Act. Relat.*, 2002, 21, 119.
- [23] A. P. Lyubartsev, K. Laaksonen, A. Laaksonen, *J. Chem. Phys.*, 2001, 114, 3120.

- [24] H. H. Loeffler, A. M. Mohammed, Y. Inada, S. Funahashi, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 379, 452.
- [25] C. Gourlaouen, H. Gérard, O. Parisel, *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 5024.
- [26] M. Bühl, M. Parrinello, *Chem. Eur. J.*, 2001, 7, 4487.
- [27] A. de la Lande, C. Fressigné, H. Gérard, J. Maddaluno, O. Parisel, *Chem. Eur. J.*, 2007, 13, 3459.
- [28] A. Sadoc, S. Messaoudi, E. Furet, R. Gautier, E. Le Fur, L. Le Pollès, J.-Y. Pivan, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 4835.
- [29] X. López, C. Nieto-Draghi, C. Bo, J. Bonet Ávalos, J. M. Poblet, *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 1216.
- [30] F. Leroy, P. Miró, J. M. Póblet, C. Bo, J. Bonet Ávalos, *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 8591.
- [31] C. Rovira, K. Kunc, J. Hutter, P. Ballone, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 8914.
- [32] C. Rovira, P. Carloni, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103, 7031.
- [33] C. Rovira, K. Kunc, J. Hutter, M. Parrinello, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 11.

6.2 Cadre méthodologique

La méthode de Car-Parrinello permet de simuler la dynamique d'un système représenté par une maille élémentaire parallélépipédique obéissant à des conditions aux limites périodiques. Il peut donc s'agir, soit d'un système moléculaire isolé, simulant par exemple une réaction chimique en phase gazeuse, soit d'un milieu condensé ordonné ou désordonné, comme un liquide ou un solide amorphe. Nous avons utilisée le code CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics) tel qu'il a été développé, validé et utilisé au Max Planck Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.^[1,2] Les dimensions a_1, a_2, a_3 de la cellule choisie définissent son volume Ω , ainsi que les vecteurs R du réseau direct et G du réseau réciproque. Pour un tel système, les fonctions d'onde monoélectroniques de type Kohn-Sham se développent naturellement sur une base infinie d'ondes planes (Plane waves, PW) de fréquence G sous forme de séries de Fourier :

$$\Psi_n(\{k\}, \{r\}) = \sum_G C_n(\{k\}, \{G\}) e^{i(k+G).r}, \quad n=1, \dots, N_e \quad (1.1)$$

où k est un vecteur quelconque de la première zone de Brillouin, la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie.

En pratique, la valeur de l'énergie cinétique associée aux ondes planes permet de déterminer un critère de troncature de la base appelé énergie de cutoff E_{cut} au-delà duquel la contribution des PW au potentiel de Kohn-Sham $V_{XC}(G)$ pourra être négligée :

$$\frac{1}{2}|G|^2 \leq E_{cut} \quad (1.2)$$

Le nombre d'ondes planes associé à un cutoff donné est proportionnel au volume de la maille et à la puissance 3/2 du cutoff, selon l'expression suivante, dans laquelle E_{cut} et Ω sont exprimés en unités atomiques :

$$N_{pw} = \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{\frac{3}{2}} \quad (1.3)$$

Le volume de calcul nécessaire pour obtenir l'énergie et la densité $\rho(r)$ à partir des orbitales Kohn-Sham étant fortement dépendant de la taille de la base tronquée, un compromis optimal doit donc être validé entre la précision du résultat d'une part, les paramètres de cellule et la valeur du cutoff d'autre part. La cellule, si elle n'est pas définie explicitement par les opérations de symétrie d'un système ordonné, doit être néanmoins de taille suffisante, ou aménagée de façon à éviter de générer des interactions parasites avec les répliques, en

particulier lors du traitement de molécules isolées portant une charge non nulle (méthode ISOLATED SYSTEM). En ce qui concerne le cutoff, il devra être d'autant plus élevé, pour une précision donnée, que les électrons seront proches du noyau. Plus encore que pour les calculs en base localisée, l'affectation à chaque atome d'un pseudo-potentiel simulant un coeur électronique gelé autour du noyau sera un impératif technique pour une utilisation optimale des ressources. Ce faisant, le calcul des forces s'exerçant sur les atomes se fera au moyen de la technique très performante des transformées de Fourier rapides (FFT), et à la différence des bases localisées, les PW n'engendrent pas d'erreur de superposition de base^[3,4]

6.2.1 Pseudopotentiels

Les potentiels devront satisfaire aux *conditions de transférabilité*, de façon à être utilisables quelque soit l'environnement chimique de l'atome considéré. Dans cette perspective, la plupart des pseudopotentiels sont construits de façon à reproduire selon les critères classiques et dans une base d'ondes planes, les résultats de calculs tous électrons sur l'état fondamental de l'atome neutre et ionisé, et sur des états excités correspondant à différents moments angulaires de l'atome considéré. La description correcte des interactions cœur-valence (écranage de l'attraction coulombienne par le cœur, échange/corrélation entre électrons de cœur et de valence) nécessitera en effet la génération de potentiels dépendant du moment angulaire. Cela signifie que chaque état correspondant à un moment angulaire donné aura son propre potentiel déterminé indépendamment. Les potentiels devront également incorporer la plupart des effets relativistes. Dans la majorité des cas, la construction des pseudopotentiels est basée sur l'hypothèse d'une absence de recouvrement entre les orbitales décrivant les électrons du cœur modélisé et celles des électrons de valence.

Les pseudopotentiels établis dans le cadre de la DFT dépendent bien entendu de l'approximation utilisée pour prendre en compte les effets d'échange/corrélation. Les calculs que nous avons effectués avec le code CPMD ont utilisé l'approche de la Densité Locale (LDA) avec la correction de gradient BP86, pour laquelle nous disposons des pseudopotentiels spécifiques établis par J. Hutter et M. Boero.

6.2.1.1 Pseudopotentiels séparables ou à norme conservée « *Kleinman-Bylander* » ou « *Gauss-Hermit* »

Les potentiels dépendant du moment angulaire et satisfaisant au mieux aux conditions énoncées plus haut sont dits à norme conservée. Ils ont une forme « semi-locale », s'exprimant, pour un moment angulaire l donné, en fonction des coordonnées angulaires θ et ϕ de deux point (r, r') :

$$V(r, r') = \sum_{lm} \langle r | Y_{lm} \rangle v_l \langle Y_{lm} | r' \rangle = \sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) v_l(r) Y_{lm}(\theta', \phi') \quad (1.4)$$

Les fonctions Y_L sont les harmoniques sphériques, et $L=(l,m)$ correspond aux combinaisons des nombres quantiques l et m . La sommation sur l est infinie pour l'expression exacte ; or on ne dispose généralement d'un potentiel défini que pour les moments angulaires $l \leq l_{\max}$. La contribution estimée des moments angulaires supérieurs est alors regroupée dans une partie locale, dont la contribution loin du noyau doit s'approcher du comportement ionique en $\frac{-Z}{\|r\|}$

qui correspond le plus souvent à l'un des v_l . La contribution des moments angulaires $l \leq l_{\max}$, qui sont les mieux décrits, formera la partie non-locale. Le potentiel se sépare donc en deux contributions :

$$V(r, r') = V_{loc}(r) \delta(r - r') + \sum_{lm}^{l_{\max}} Y_{lm}^*(r) \Delta v_l(r) \delta(r - r') Y_{lm}(r') \quad (1.5)$$

où le terme $\Delta v_l(r) = v_l(r) - v_{loc}(r)$ peut être vu comme une correction au pseudopotentiel local dans la région du cœur. Il est possible de limiter cette correction en tronquant la somme à une valeur donnée du moment orbital l_{\max} . Si l'on prend $v_{loc}(r) = v_{l_{\max}}(r)$, l'un des termes de la sommation est supprimé, ce qui réduit d'autant le coût du calcul.

Les pseudopotentiels les plus couramment utilisés aujourd'hui se présentent sous une autre forme proposée par Kleinman et Bylander (KB), qui permet une détermination plus rapide de la partie liée aux termes semi-locaux. Pour le potentiel KB, on choisit de représenter le potentiel sur une base constituée d'une fonction d'onde atomique pour chaque moment angulaire. Leur démarche est basée sur la séparation totale des termes en r et en r' , de sorte que le terme semi-local se construit de manière pleinement non-locale :

$$V^{KB}(r, r') = V_{loc}(r) + \sum_L \frac{|\Delta v_l \Psi_L\rangle \langle \Psi_L \Delta v_l|}{\langle \Psi_L | \Delta v_l | \Psi_L \rangle} = V_{loc}(r) + V_{nloc}(r) \quad (1.6)$$

Le terme V_{nloc} désigne cette partie non locale, dans laquelle les intégrales de produits de l'équation (1.4) sont remplacées par des produits d'intégrales, ce qui permet de linéariser la

dépendance du nombre d'intégrales de $(N_{pw})^2$ à N_{pw} .^[5] Cette approximation a été utilisée dans nos calculs pour la partie non locale du pseudopotentiel du Molybdène dans un schéma de Gauss-Hermite à trente points d'intégration.

En dépit de son intérêt pratique, la forme de Kleinman-Bylander présente l'inconvénient de conduire, dans certains cas, à des résultats non-physiques. L'utilisation d'une forme purement semi-locale conduit logiquement, pour un moment orbital l donné, à une augmentation de l'énergie des états propres avec le nombre de nœuds des fonctions d'onde correspondantes. Or, la forme KB ne garantit plus le respect de cette condition, ce qui peut se traduire par l'apparition d'états « fantômes » d'énergie inférieure à celle de l'état sans nœud, affectant significativement les propriétés physiques calculées.^[6]

Il est néanmoins possible de remédier à ces problèmes en utilisant pour la partie non-locale des projecteurs sur plusieurs états de référence.^[7,8] Une analyse détaillée de la forme KB a conduit à l'élaboration d'un cadre théorique permettant de prévoir ce genre de problème.^[9]

6.3 Détermination des structures d'équilibre

6.3.1 Schéma de principe

Les équations de Kohn-Sham permettent d'obtenir l'état fondamental électronique d'un système et l'énergie associée pour un ensemble de positions atomiques données. De là, il est possible de calculer localement les forces s'exerçant sur chacun des atomes (Forces de Hellman-Feynman) à partir de la position de ses voisins, de déplacer ensuite les atomes dans la direction des forces obtenues, puis de recalculer l'état fondamental électronique correspondant aux nouvelles positions. En continuant jusqu'à l'annulation des forces, on déterminera le minimum absolu de l'énergie totale du système, qui est associé à sa géométrie d'équilibre. (Figure 6.3.1).

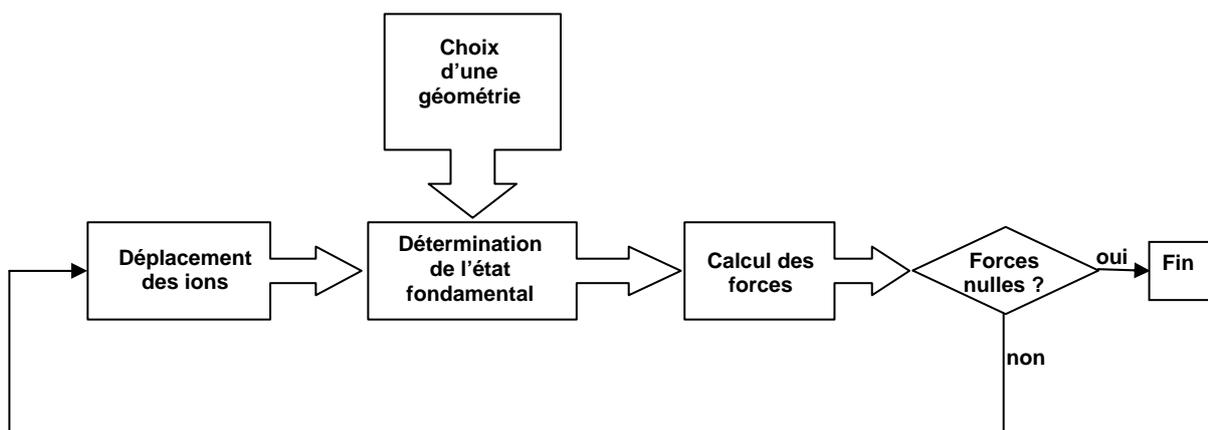


Figure 6.3.1 Schéma de principe de détermination de l'état fondamental électronique et géométrique d'un système

6.3.2 Détermination de l'état fondamental électronique

Pour connaître les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale, en supposant que cette énergie présente un minimum unique.^[10] Une méthode plausible consisterait, à partir d'un jeu de fonctions monoélectroniques initiales, à construire la densité électronique et l'hamiltonien de Kohn-Sham correspondant, puis à diagonaliser celui-ci afin d'obtenir ses états propres. Ceux-ci serviront à construire une nouvelle densité puis un nouvel hamiltonien et ainsi de suite, jusqu'à l'autocohérence (figure 6.3.2.1).

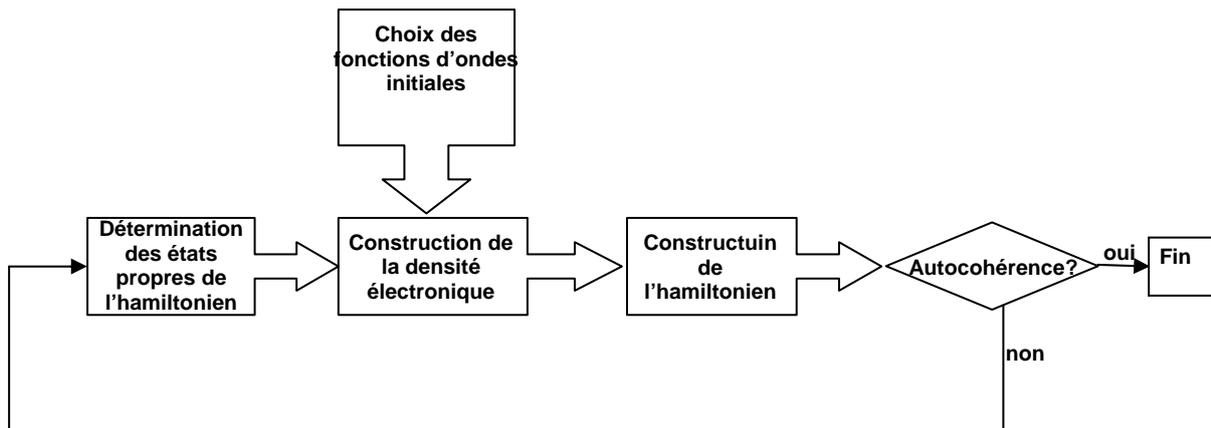


Figure 6.3.2.1 Schéma de principe pour la résolution des équations de Kohn-Sham par diagonalisation de l'hamiltonien

Cette approche présente l'inconvénient d'être coûteuse en temps calcul et en taille mémoire : le nombre d'opérations effectuées à chaque pas est en effet proportionnel au cube du nombre d'ondes planes et la mémoire nécessaire augmente comme son carré.^[10]

Une autre manière de déterminer l'état fondamental du système consiste à minimiser directement son énergie totale. Une telle approche, beaucoup plus légère, permet de traiter avec efficacité des systèmes nettement plus gros. Nous discutons ici les deux méthodes que nous avons utilisées dans nos calculs. La première, appelée méthode de gradients conjugués avec préconditionnement ou *Preconditioned Conjugate Gradients Minimization (PCGM)* représente une extension de la méthode de minimisation dite Steepest Descent (SD).^[10,11] La deuxième méthode utilisée dans le cadre de ce travail est fondée sur l'utilisation d'une dynamique amortie et sera exposée dans le cadre de la dynamique moléculaire ab initio.

6.4 Dynamique Moléculaire ab initio

L'idée originale proposée par Roberto Car et Michele Parrinello en 1985 consiste à traiter les coefficients d'ondes planes comme des variables dynamiques, ce qui évite de devoir recalculer l'état fondamental électronique pour chaque configuration géométrique du système. Cette **dynamique moléculaire ab initio**^[12,13,14] ne requiert donc pas la donnée d'un potentiel interatomique effectif et réduit le problème de la détermination des orbitales de l'état fondamental à une minimisation sous contrainte de l'énergie totale E du système par rapport aux coefficients. Plusieurs méthodes numériques ont été proposées pour résoudre ce problème.

6.4.1 Minimisation numérique : La technique des Gradients Conjugués avec préconditionnement.^[15]

Actuellement, l'ensemble de ces méthodes adoptent l'approche itérative du Gradient Conjugué, qui est un algorithme classique d'analyse numérique permettant de résoudre des systèmes d'équations linéaires dont la matrice est symétrique et positive définie. Pour minimiser E par rapport aux coefficients de développement de la fonction d'onde, la connaissance de l'opérateur gradient – dans le cas présent, l'Hamiltonien de Kohn-Sham H – permet de localiser directement le point pour lequel le gradient de la fonction est orthogonal à la direction de recherche, ce qui permet de réduire considérablement le nombre d'itérations par rapport au processus SD standard (Fig. 6.4.1.1). De façon à éviter la propagation des erreurs, la nouvelle direction d^n de recherche du minimum doit être indépendante de chacune des directions précédentes. Cette exigence s'exprime par la *condition de conjugaison* respective des directions de recherche du minimum^[15]:

$$d^n \cdot H \cdot d^m = 0 \quad (m < n) \quad (1.1)$$



Fig 6.4.1.1. Une comparaison de la convergence en suivant la ligne de plus grande pente (à gauche) et de gradient conjugué (à droite) pour minimiser la forme quadratique associée à un système d'équations linéaires

Cette condition définit la « technique des gradients conjugués », qui est utilisée, sous différentes variantes, dans tous les calculs de l'énergie totale. La condition d'indépendance des directions conjuguées revient à décrémenter d'une unité à chaque itération la dimension de l'espace vectoriel exploré. Si N est la dimension de l'espace de départ et si la fonction est quadratique, le minimum sera donc atteint en N itérations au plus, avec un point de départ quelconque : c'est la *garantie de convergence quadratique*. En pratique, la valeur de N est de l'ordre de 10^5 à 10^6 , de sorte que le cumul du temps d'évaluation reste rédhibitoire pour un processus standard. Il est donc essentiel de chercher à accélérer celui-ci utilisant l'information

issue des itérations précédentes pour optimiser la nouvelle direction de descente, compte tenu des contraintes de conjugaison et d'orthogonalité. Cette réoptimisation, appelée préconditionnement, repose sur la définition d'une matrice K corrigeant l'erreur systématique introduite par la largeur du spectre des valeurs propres dans la méthode des gradients conjugués. En pratique, la méthode des gradients conjugués avec préconditionnement (PGCM ; PreConditioned Conjugate Gradient Method) permet de réduire à quelques dizaines le nombre d'itérations nécessaire pour une convergence adéquate.^[11,16]

Cette approche a été utilisée dans nos calculs, avec une masse fictive $\mu = 200$ associée aux fonctions d'onde électroniques et un pas de temps d'intégration $\Delta t = 3$ u.a.

6.4.2 Principes et hypothèses

On cherche à modéliser un système composé de noyaux chargés positivement – les ions - et d'électrons en interaction. Les méthodes de la chimie quantique, permettent de calculer les propriétés purement électroniques de tels systèmes, compte tenu d'approximations qui sont fonction de la nature et de la dimension du problème, et de l'investissement que l'on veut (ou que l'on peut) y consacrer. Si par contre, l'on cherche à modéliser le comportement dynamique d'un tel ensemble, deux hypothèses s'imposent naturellement :

1. Nous supposons que les ions peuvent être traités comme des particules classiques.
2. L'ensemble du système (ions + électrons) satisfait l'approximation de Born Oppenheimer à l'échelle classique des déplacements ioniques représenté par la succession des configurations nucléaires $\{R_I\}$. On supposera dès lors que le système électronique s'adapte de manière instantanée à l'état fondamental associé aux $\{R_I\}$ successifs.

La première hypothèse est généralement satisfaite. Quant à la seconde, elle s'applique aux isolants et semi-conducteurs caractérisés par un écart d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité compatible avec l'adiabaticité. Par contre, dans le cas des systèmes à faible gap et en particuliers des métaux pour lesquels cet écart s'annule, on vérifie bien l'existence d'un couplage entre le spectre électronique et le spectre de phonons.^[3]

Compte tenu de ces hypothèses, le potentiel d'interaction entre les ions est donné par :

$$V^{BO}(\{R_i\}) = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (1.2)$$

où H est le Hamiltonien et Ψ_0 la fonction d'onde de l'état fondamental correspondant à la configuration ionique $\{R_i\}$. La dynamique du système est alors régie par le Lagrangien classique :

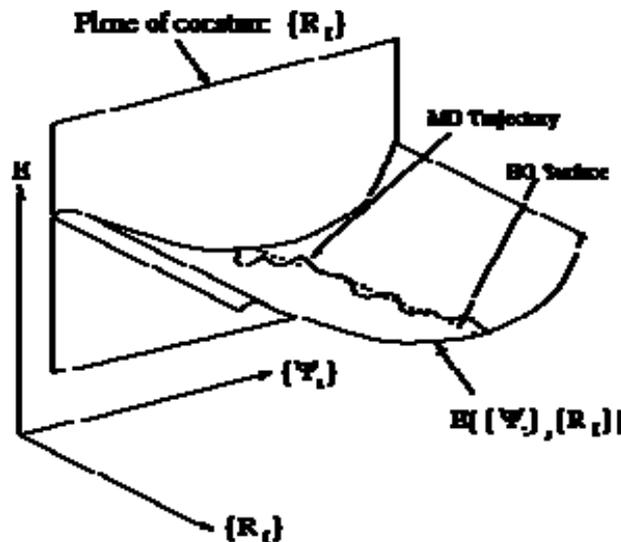
$$\mathcal{L}_{cp} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - V^{BO}(\{R_i\}) \quad (1.3)$$

On peut alors écrire les équations du mouvement ionique :

$$M_I \ddot{R}_I = - \frac{\partial V^{BO}(\{R_i\})}{\partial R_I} \quad (1.4)$$

L'expression du potentiel V^{BO} sera défini en fonction des approximations et des considérations propres au formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) de Hohenberg, Kohn et Sham tel que nous l'avons abordé au premier chapitre.^[17,18]

Ces hypothèses peuvent être schématisées par une image typique de la surface d'énergie potentielle $E[\{\psi_i(r), \{R_i\}\}]$ sur laquelle la trajectoire de la relaxation ionique est représentée par une ligne en trait plein zigzaguant à proximité de la surface de Born-Oppenheimer, figurée par les pointillés :



6.4.3 Lagrangien et équations du mouvement

La dynamique moléculaire Car-Parrinello est basée sur un Lagrangien étendu \mathcal{L}_{cp} dans lequel les orbitales moléculaires $\{\psi_i(r)\}$ représentant la probabilité de présence des électrons dans l'espace sont traités comme des variables dynamiques, instantanément adaptables à la position des noyaux, ce qui revient à étendre la dépendance de la fonctionnelle de Kohn-Sham à l'ensemble $\{R_I\}$ des coordonnées nucléaires. On pourra dès lors associer à chaque orbitale $\{\psi_i(r)\}$ une masse μ_i de façon à leur appliquer une dynamique couplée avec le mouvement des noyaux de masses respectives M_I . Le Lagrangien \mathcal{L}_{cp} sera dès lors défini par :

$$\mathcal{L}_{cp} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \mu_i \int dr |\dot{\psi}_i(r)|^2 + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_A} M_I \dot{R}_I^2 - E_{tot}^{KS}[\{\psi_i(r), \{R_I\}\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left(\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) - \delta_{ij} \right) \quad (1.5)$$

où le premier terme E_C^e représente l'énergie cinétique associée aux degrés de liberté électroniques fictifs. On note que les μ_i ne sont pas définis par une unité de masse mais par une unité d'énergie par unité de temps au carré pour raison de dimensionnalité. Le deuxième terme E_C^{ion} est l'énergie cinétique des noyaux. Le troisième terme E_{tot}^{KS} faisant intervenir la fonctionnelle étendue de l'énergie totale correspond à l'énergie potentielle du système couplé électron-noyau. Enfin le dernier terme introduit les contraintes d'orthonormalisation des fonctions d'ondes électroniques et fait donc intervenir les multiplicateurs de Lagrange Λ_{ij} .

Cette formulation du Lagrangien repose sur les hypothèses suivantes :

- d'une part, le mouvement des ions ne doit pas être affecté par la présence des degrés de liberté fictifs : ce qui signifie que le système nucléaire est découplé du système dynamique constitué par les électrons ;
- d'autre part, le sous-système électronique est proche du minimum instantané d'énergie (surface BO) ;

En d'autres termes, le système doit évoluer de manière adiabatique, ce qui signifie que la densité électronique « suit » le mouvement des noyaux. Ce mouvement doit donc rester ni trop rapide, ni trop lent, et les spectres de vibration des systèmes « noyaux » et « électrons » doivent rester découplés.

Le contrôle de la convergence et du mouvement en dynamique libre doit être conduit de façon à optimiser la simulation dans le respect de ces contraintes. On peut alors jouer sur trois paramètres liés qui sont la masse fictive μ , la température et le pas de temps Δt . Par exemple, une augmentation de la masse réduit les écarts par rapport à la surface de Born-Oppenheimer, et améliore la convergence des orbitales. Si l'énergie diverge et qu'il n'est pas possible de changer la masse, on peut jouer sur Δt . Une diminution du pas de temps entraîne une augmentation du spectre des fréquences de vibration électroniques et une meilleure description du mouvement. En pratique toutefois, les valeurs de μ et Δt sont contraintes dans des limites relativement étroites, ce qui rend toujours difficile le pilotage de la convergence dans le respect des conditions d'adiabaticité.

Les équations d'Euler-Lagrange décrivant le mouvement des ions et des électrons en fonction des orbitales électroniques et des coordonnées nucléaires et compte tenu des conditions d'orthonormalité dérivent de la définition du Lagrangien Car-Parrinello (Eq. 1.5) :

$$F_i(r, t) = \mu_i \ddot{\psi}_i(r, t) = -\frac{\delta E_{tot}^{KS}(t)}{\delta \psi_i^*} + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left(\int dr \psi_i^*(r, t) \psi_j(r, t) - \delta_{ij} \right) \quad (1.6)$$

$$F_I(r, t) = M_I \ddot{R}_I(t) = -\frac{\delta E_{tot}^{KS}(t)}{\delta R_I} \quad (1.7)$$

L'énergie Car-Parrinello, conservée au cours de la simulation s'écrit :

$$E_{CP} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \mu_i \int dr |\dot{\psi}_i(r)|^2 + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_A} M_I \dot{R}_I^2 + E_{tot}^{KS} [\{\psi_i(r), \{R_I\}\}] \quad (1.8)$$

L'utilisation de cette famille d'équations permettra de simuler l'évolution d'un système correspondant à un nombre de particules N_A donné, à volume défini et pour une valeur constante de l'énergie totale, ce qui correspond à la définition d'un ensemble microcanonique. Le système doit évoluer autour d'une position d'équilibre stable, ce qui permet de déterminer ses modes de vibration. Toutefois, les trajectoires ioniques obtenues ne coïncident avec les trajectoires réelles que si la condition d'adiabaticité est conservée, ce que l'on vérifie en identifiant à chaque pas de dynamique nucléaire l'énergie de Kohn-Sham du système dans la

configuration nucléaire $\{R_I\}$ avec la somme des termes « classiques » (termes 2 et 3) de l'énergie E_{CP} (Eq. 1.8)

Le fait de travailler dans l'ensemble microcanonique, impose la conservation de l'énergie mécanique du système, mais ne fixe aucune contrainte sur la température. Il existe néanmoins des méthodes permettant de mener des simulations à température finie. Dans nos calculs, nous avons limité les variations de la température des ions par un « calibrage » de leur vitesse (velocity scaling), c'est-à-dire en imposant à leur énergie cinétique de varier à l'intérieur d'un intervalle défini. Lorsque la température s'élève, les ions sont ralentis, et inversement, lorsqu'elle descend au dessous de la borne inférieure admise, ils subissent une accélération. Il est aussi possible de mener ces simulations en utilisant un thermostat de Nosé-Hoover ou plusieurs thermostats de ce type en « chaîne »^[19,20], ce qui contraint E_{kin} à fluctuer autour d'une valeur moyenne, et permet l'échantillonnage des trajectoires dans l'ensemble canonique. Dans le cadre de la méthode CPMD, les équations de mouvement pour les ions et pour le mouvement fictif des électrons sont résolues conjointement. Les énergies cinétiques des ions et les énergies électroniques fictives doivent être régulées par des thermostats appropriés appliqués séparément aux deux systèmes afin de ne pas éloigner les orbitales électroniques de la surface de Born Oppenheimer.

Nous avons testé la méthode des thermostats dans le cadre de notre travail sur les complexes oxothiomolybdates. Toutefois, en raison de la taille de ces molécules, de l'ordre de 80 atomes dont 12 atomes métalliques, la phase d'équilibration permettant d'atteindre l'intervalle de température souhaité s'est révélée très longue. Nous avons donc abandonné cette méthode au profit de la technique de « velocity scaling » qui s'est avérée moins coûteuse.

6.4.4 Contrôle de l'adiabaticité

Lors d'une simulation de dynamique moléculaire ab initio, il est important de s'assurer que l'échange de chaleur entre les deux familles de degrés de liberté (les ions et les degrés de liberté électroniques fictifs) soit suffisamment lent pour que les résultats obtenus soient physiquement acceptables sur des périodes de temps de l'ordre de quelques picosecondes. Ceci revient à dire que les degrés de liberté électroniques ne doivent pas être en équilibre thermique avec les ions, ce qui aurait pour effet de refroidir les ions et d'éloigner les orbitales

de la surface de Born-Oppenheimer.^[19,14] Le terme représentant l'«énergie cinétique fictive» associée aux électrons

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \mu_i \int dr |\dot{\psi}_i(r)|^2 \quad (1.9)$$

doit rester relativement faible, tant que les fréquences caractéristiques des mouvements ioniques et électroniques sont correctement découplées.^[14] L'ordre de grandeur de cette énergie doit être suffisant pour assurer la corrélation du mouvement des électrons avec celui des ions, sans être trop élevé, ce qui inhiberait le fonctionnement correct du thermostat. Contenu dans ces limites, le terme E_{kin} a une influence négligeable sur les grandeurs physiques.^[21]

La dynamique moléculaire Car-Parrinello donne accès au spectre quantique des valeurs propres électroniques et à ses propriétés. A proximité du minimum définissant l'état fondamental, la dynamique des orbitales peut être décrite comme la superposition d'oscillations dont les fréquences ω_{ij} sont définies à partir des valeurs propres ε_j et ε_i des orbitales de Kohn-Sham respectivement occupées et non-occupées:

$$\omega_{ij} = \left(\frac{2(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

Le respect de l'approximation adiabatique exige le découplage des fréquences, c'est-à-dire l'existence d'un écart significatif entre la fréquence électronique minimale ω_{elec}^{\min} et la fréquence ionique maximale ω_{ion}^{\max} . Or la valeur de ω_{elec}^{\min} est proportionnelle à la racine carrée du « gap HOMO/LUMO », c'est-à-dire l'écart E_g entre l'énergie de la plus basse orbitale non-occupée et celle de la plus haute orbitale occupée^[22] :

$$\omega_{elec}^{\min} = \left(\frac{2E_g}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

Cette condition limite en principe l'usage de la dynamique moléculaire *ab initio* aux systèmes possédants un gap HOMO/LUMO significatif, comme les isolants ou les semi-conducteurs. Le traitement des systèmes métalliques, caractérisés par une absence de gap et celui des « gros systèmes », pour lesquels le gap est réduit en raison de l'élargissement des bandes, se révèle donc problématique. Un traitement standard conduit alors à un transfert irréversible d'énergie entre les ions et les électrons : les électrons s'éloignent de la surface de Born-Oppenheimer et les ions sont refroidis. Pour traiter malgré tout ces systèmes, il est possible d'appliquer séparément deux thermostats, l'un aux ions et l'autre aux électrons, correspondant à des ordres de température différents. On pourra dès lors maintenir les ions à la température désirée tout en imposant aux électrons de rester proches de la surface Born-Oppenheimer.^[23]

La proportionnalité entre ω_{elec}^{\min} et $\mu^{-1/2}$ (Eq. 1.11) confirme également la possibilité, évoquée plus haut, de contrôler la séparation adiabatique par la masse fictive.

On montre également que la fréquence maximum associée aux degrés de liberté fictifs, qui fixe une limite maximale au pas de temps Δt de la simulation, est donnée par la relation :

$$\omega_{elec}^{\max} = \left(\frac{E_{cut}}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\Delta t^{\max}} \quad (1.12)$$

dans laquelle E_{cut} représente l'énergie cinétique maximale compatible avec la base d'ondes planes définie dans (1.3). Le pas de temps est donc proportionnel à $\mu^{1/2}$, ce qui pénalise toute diminution trop drastique de la masse et nécessite donc un compromis entre la masse fictive μ et le pas de temps Δt , de façon à pouvoir couvrir des échelles de temps compatibles avec les phénomènes que l'on souhaite étudier. Les valeurs typiques pour un système présentant un gap HOMO/LUMO important sont comprises entre 500 à 1000 a.u. pour la masse et 5 à 10 a.u. pour Δt , ce qui correspond à 0.12-0.24 fs.

6.4.5 Minimisation électronique et coefficients dynamiques

La mise en œuvre pratique de la dynamique moléculaire de Car et Parrinello dans le cadre de la DFT repose sur la relaxation de la fonction d'onde électronique à l'aide de coefficients dynamiques appropriés (masses fictives μ_i et coefficients des fonctions d'onde).

Cette fonction d'onde promue variable dynamique doit être adiabatiquement découplée de l'ensemble des ions, mais dynamiquement couplée à leur mouvement, éventuellement dans un schéma de dynamique amortie conduisant aux structures d'équilibre. Ce dernier cas correspond à un processus d'optimisation géométrique ; il convient alors d'ajouter aux équations couplées du mouvement des électrons (Eq. 1.6) et des ions (Eq. 1.7) des termes fictifs de frottement fluide destinés à ralentir le mouvement des deux ensembles à l'approche du minimum. Les équations prennent alors la forme suivante :

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(r, t) = -\frac{\delta E_{tot}^{KS}(t)}{\delta \psi_i^*} - 2\gamma^e \mu \dot{\psi}_i + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left(\int dr \psi_i^*(r, t) \psi_j(r, t) - \delta_{ij} \right) \quad (1.13)$$

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\frac{\delta E_{tot}^{KS}(t)}{\delta R_I} - 2\gamma^i M_I \dot{R}_I \quad (1.14)$$

où γ^e et γ^i sont les coefficients de frottement (annealing coefficients) attribués respectivement au mouvement des degrés de liberté électroniques fictifs et à celui des ions.

L'introduction des termes de frottement nous rapproche du problème standard de minimisation de l'énergie associée à un état fondamental stationnaire. Dans ce cas, les équations (1.13) et (1.14) définissent un processus de dynamique amortie du second ordre qui complète l'exploration de l'espace des configurations obtenu au moyen de la dynamique libre définie par les équations (1.6) et (1.7). A l'approche du minimum, on pourra enregistrer des oscillations de l'énergie autour de sa valeur d'équilibre, qui seront annihilées en adoptant une valeur optimale γ_{opt}^e du coefficient de frottement.^[24]

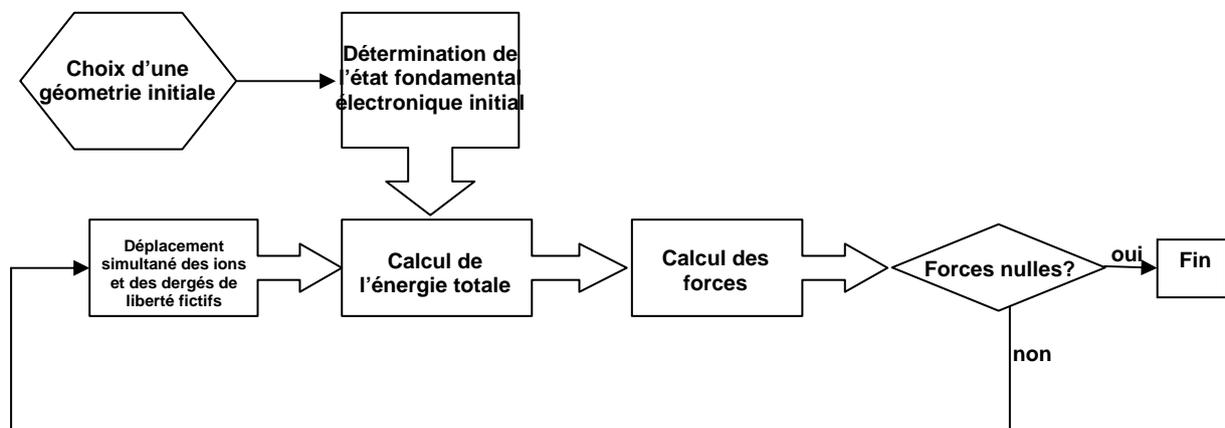


Figure 6.4.5.1 Schéma utilisé pour la détermination des structures d'équilibre par dynamique amortie

6.4.6 Evolution des variables dynamiques : algorithme de Verlet

La méthode d'intégration numérique de Verlet est utilisée de façon classique pour intégrer les équations newtoniennes de propagation du mouvement. Elle a été adaptée au calcul des trajectoires en dynamique moléculaire sous le nom d'algorithme de Verlet-vitesse.^[23] L'objet de ces algorithmes consiste à déterminer la position et la vitesse des particules à l'instant $t + \Delta t$ à partir des caractéristiques du système (position, vitesse, accélération) connues au temps t ou lors des pas précédents. Les deux méthodes de Verlet ont l'avantage de réduire au second ordre en Δt l'erreur cumulative introduite sur les positions et les vitesses. L'algorithme de Verlet classique est basé sur le développement de Taylor à l'ordre 3 de la position $x(t)$ autour de t :

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{\dot{x}(t)\Delta t^1}{1!} + \frac{\ddot{x}(t)\Delta t^2}{2!} + \frac{\ddot{\ddot{x}}(t)\Delta t^3}{3!} + \Theta(\Delta t^4) \quad (1.15)$$

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \frac{\dot{x}(t)\Delta t^1}{1!} + \frac{\ddot{x}(t)\Delta t^2}{2!} - \frac{\ddot{\ddot{x}}(t)\Delta t^3}{3!} + \Theta(\Delta t^4) \quad (1.16)$$

En additionnant ces deux équations 1.15 et 1.16 on obtient :

$$X(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \ddot{x}(t)\Delta t^2 + \Theta(\Delta t^4) \quad (1.17)$$

On notera que l'ordre de l'erreur cumulative sur la position après n pas de temps sera

Erreur $[x(t_0+T)] = n(n+1)/2 \Theta(\Delta t^4)$ avec $T = n\Delta t$, ce qui entraîne

$$\text{Erreur } [x(t_0+T)] = \left(\frac{T^2}{2\Delta t^2} + \frac{T}{2\Delta t} \right) \Theta(\Delta t^4) \approx \Theta(\Delta t^2) \quad (1.18)$$

Le développement 1.17 permet d'exprimer les équations du mouvement du système et de leurs variables dynamiques (Eq. 1.6 et 1.7) en fonction du pas de temps fini Δt :

$$R_i(t + \Delta t) = -R_i(t - \Delta t) + 2R_i(t) - \frac{(\Delta t)^2}{M_i} \frac{\partial E_{tot}^{KS}(t)}{\partial R_i} \quad (1.19)$$

$$\psi_i(r, t + \Delta t) = -\psi_i(r, t - \Delta t) + 2\psi_i(r, t) + \frac{(\Delta t)^2}{\mu_i} \left(-\frac{\delta E_{tot}^{KS}(t)}{\delta \psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(r, t) \right) \quad (1.20)$$

Les valeurs de Λ_{ij} sont fixées par les contraintes d'orthogonalité des orbitales moléculaires. L'algorithme utilisé pour la contrainte des équations du mouvement électronique est basé sur l'approche de Ryckaert et al. Cet algorithme, décrit par Tuckerman et Parrinello, a été utilisé dans nos calculs.^[25, 26, 27]

En développant la fonction d'onde ψ_i sur les états propres ξ_α au voisinage de l'état fondamental ξ_0 , l'équation 1.20 s'exprime en fonction de la différence des valeurs propres $\varepsilon_\alpha - \varepsilon_0$. A partir de cette expression, une analyse classique de stabilité basé sur l'introduction à chaque pas de temps d'un facteur de croissance $g^{[28]}$ conduit à la définition d'une valeur maximale du pas d'intégration compatible avec la stabilité de l'algorithme :

$$\Delta t^{\max} \approx \left(\frac{4\mu}{\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.21)$$

Où ε_{\min} et ε_{\max} sont respectivement la plus petite et la plus grande valeur propre de l'hamiltonien du système.^[29] Puisque, dans un calcul en ondes planes, l'énergie ε_{\max} augmente avec le cutoff choisi, il sera nécessaire de réduire en conséquence le pas de d'intégration. En pratique, le rapport $\frac{\mu}{\Delta t}$ sera typiquement de l'ordre de 100. Dans nos simulations, ce rapport a été fixé à 200/3.

L'algorithme standard de Verlet n'introduit pas explicitement la vitesse (1.17), ce qui peut être un inconvénient lorsque cette donnée est requise pour le calcul de certaines grandeurs physiques. Par exemple, la simulation de dynamique moléculaire exige la connaissance des positions à l'instant $(t+\Delta t)$ pour pouvoir calculer l'énergie cinétique et la température instantanée au temps t .^[19] Cette lacune peut être corrigée par l'estimation de la vitesse au moyen du théorème de la valeur moyenne autour d'une position $x(t+\Delta t)$:

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \Theta(\Delta t^2) \quad (1.22)$$

On notera que ce terme ne représente pas la vitesse au temps $(t+\Delta t)$, mais au temps t .

Cependant, la méthode la plus couramment utilisée est basée sur une modification de la méthode de Verlet, l'algorithme de Verlet vitesse (Velocity Verlet), qui introduit explicitement un développement de la vitesse au 2^{ème} ordre en Δt , puis, une intégration couplée des deux grandeurs^[19] :

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{\dot{x}(t)\Delta t^1}{1!} + \frac{\ddot{x}(t)\Delta t^2}{2!} \quad (1.23)$$

$$\dot{x}(t + \Delta t) = \dot{x}(t) + (\ddot{x}(t + \Delta t) + \ddot{x}(t))\frac{\Delta t}{2} \quad (1.24)$$

On peut remarquer que l'erreur cumulative dans Verlet vitesse est du 2^{ème} ordre comme dans l'algorithme standard. En outre, l'exigence en termes de mémoire n'est pas augmentée, car il n'est pas nécessaire de stocker les vitesses à chaque pas de temps pendant la simulation.

C'est cet algorithme qui est utilisé par le programme CPMD.^[13]

6.4.7 Calcul des forces et Théorème de Hellmann-Feynman

Les algorithmes standard de chimie quantique conduisent à une estimation de l'énergie totale associée à un ensemble fixe de coordonnées atomiques. Cependant, le formalisme de Car-Parrinello exige que la relaxation s'effectue simultanément au niveau des ions et à celui du système électronique. Le calcul de la force exercée sur chaque ion doit donc tenir compte du changement des états propres de Kohn-Sham associé au déplacement de cet ion vers sa nouvelle position.

La force F_I exercée sur un ion I , occupant la position R_I , est égale à l'opposé de la dérivée de l'énergie totale, E_{tot}^{KS} , par rapport aux coordonnées de l'ion :

$$F_I = -\frac{dE_{tot}^{KS}}{dR_I} \quad (1.25)$$

Du fait de l'intrication entre le mouvement des ions et la variation de la fonction d'onde électronique, l'expression explicite de la dérivée de l'énergie totale devrait contenir des termes de dérivation par rapport aux coefficients des orbitales de Kohn-Sham :

$$F_I = -\frac{\partial E^{KS}}{\partial R_I} - \sum_i \frac{\partial E^{KS}}{\partial \psi_i} \frac{d\psi_i}{dR_I} - \sum_i \frac{\partial E^{KS}}{\partial \psi_i^*} \frac{d\psi_i^*}{dR_I} \quad (1.26)$$

On notera que les forces issues de l'équation de mouvement de Lagrange concernant les ions (Eq. 1.7) sont définies par une dérivation *partielle* de la fonctionnelle de Kohn-Sham par rapport à la position de chaque ion, et par conséquent, ne tiennent pas compte des deux derniers termes de l'équation (1.26). On peut montrer en effet que la somme de ces termes s'annule si chaque fonction monoélectronique ψ_i est un état propre de l'hamiltonien.

En effet, si $E^{KS} = \langle \psi | H | \psi \rangle \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial \psi_i^*} = H \psi_i$, les deux derniers termes de 1.26 s'écrivent :

$$\sum_i \left\langle \frac{\partial \psi_i}{\partial R_I} \left| H \psi_i \right. \right\rangle + \sum_i \left\langle \psi_i \left| H \frac{\partial \psi_i}{\partial R_I} \right. \right\rangle \quad (1.28)$$

Chaque fonction d'onde ψ_i est un état propre de l'hamiltonien, $H \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad \forall i$, donc :

$$\sum_i \left\langle \frac{\partial \psi_i}{\partial R_I} \left| \varepsilon_i \psi_i \right. \right\rangle + \sum_i \left\langle \psi_i \left| \varepsilon_i \frac{\partial \psi_i}{\partial R_I} \right. \right\rangle = \sum_i \varepsilon_i \frac{\partial}{\partial R_I} \langle \psi_i | \psi_i \rangle = 0 \quad (1.29)$$

Le *théorème de Hellmann-Feynman*^[30] montre donc que la dérivée partielle de l'énergie totale de Kohn-Sham par rapport à la position d'un ion correspond à la force physique réelle exercée sur cet ion, *si les fonctions d'onde des électrons sont fonctions propres de l'hamiltonien de Kohn-Sham*. Les forces de Hellman-Feynman ne peuvent donc être calculées que lorsque le système est proche de son état fondamental électronique. En outre, les forces sont très sensibles aux erreurs affectant la fonction d'onde : l'erreur affectant les forces est du premier ordre par rapport à l'erreur sur ψ , ce qui nécessite une excellente précision sur la convergence des orbitales. De même, la convergence du processus dynamique vers la configuration d'énergie minimale sera contrôlée par des critères très stricts sur les gradients des forces et sur leur norme. L'annulation des forces conformément à ces critères garantit donc la convergence

du système vers sa position d'équilibre dans la configuration électronique de l'état fondamental.

6.5 Références

- [1] J. Hutter, A. Alvi, T. D. M. Bernasconi, S. Goedecker, D. Marx, M. Tuckerman, M. Parrinello, *MPI fur Festkorperforschung and IBM Zurich Research Laboratory v3.3-3.3*, **1995-1999**.
- [2] Ab initio molecular dynamics: Theory and Implementation: Dominik Marx and Jürg Hutter in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 1, ISBN. 3-00-005618-1, **2000**, pp. 301-449.
- [3] G. Galli and A. Pasquarello. In: M. P. Allen and D. J. Tildesly, Editors, *Computer Simulation in Chemical Physics*, NATO-ASI, pages 261-313, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (**1993**).
- [4] U. Von Barth, C.D. Gelatt, Phys. Rev. B, **1980**, 21, 2222-2228.
- [5] L. Kleinman, D.M Bylander, Phys. Rev. Lett., **1982**, 48, 1425-1428.
- [6] X. Gonze, P. Köckell, M. Scheffler, Phys. Rev. B, **1990**, 41, 12264-12267.
- [7] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B, **1990**, 41, 5414-5416.
- [8] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **1990**, 41, 7892-7895.
- [9] X. Gonze, R. Stumpf, M. Scheffler, Phys. Rev. B, **1991**, 41, 8503-8513.
- [10] M. C. Payne, M. P. Tetter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys., **1992**, 64, 1045-1097.
- [11] R. Fletcher, C. M. Reeves, the Computer Journal, **1964**, 7, 149-154.
- [12] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., **1985**, 55, 2471-2474.
- [13] D. Marx, J. Hutter, NIC Series, *John von Neuman Institute for Computing*, Jülich, **2000**, volume 1, 301-449.
- [14] G. Pastore, E. Smargiassi, F. Buda, Phys. Rev. A, **1984**, 44, 6334-6347.
- [15] P. E. Gill, W. Murray, M. H. Wright, *Practical Optimization*, Academic, London, **1981**.
- [16] S. Clark, Thèse de doctorat, University of Edinburgh, **1994**.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., A, **1964**, 136, 864-870.
- [18] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev., A, **1965**, 140, 1133.
- [19] S. Nosé, Mol. Phys., **1984**, 52, 255-268.
- [20] M. E. Tuckerman, M. Parrinello, J. Chem. Phys, **1994**, 101, 1302-1329.
- [21] P. E. Blöchl, M. Parrinello, Phys. Rev. B, **1992**, 45, 9413-9416.

- [22] G. Galli, M. Parrinello, in M. Meyer, V. Pontikis, Eds, *Computer Simulation in Materials Science*, NATO-ASI Series E : Applied Sciences, vol. 205, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Pays-Bas) **1991**, pp. 283-304.
- [23] a. L. Verlet, Phys. Rev., **1967**, 159, 98-103.
b. L. Verlet, Phys. Rev., **1967**, 165, 201-214.
- [24] P. Tassone, F. Mauri, R. Car, Phys. Rev. B, **1994**, 50, 10561-10573.
- [25] J. Hutter, Introduction to Ab Initio Molecular Dynamics, **2002**.
- [26] J. P. Ryckart, G. Cicotti, H. J. Berendsen, J. Comput. Phys., **1977**, 23, 327.
- [27] M. E. Tuckerman, M. Parrinello, J. Chem. Phys., **1994**, 101(2), 1302-1315.
- [28] J. Mathews, R. L. Walker, *Mathematical Methods of Physics*, Benjamin, New-York, **1970**, p. 355.
- [29] S. Baroni, R. Resta, Phys. Rev. B, **1986**, 33, 7017.
- [30] R. P. Feynman, Phys. Rev., **1939**, 56, 340.

6.6 Étude par simulation dynamique CPMD du comportement de dicarboxylates à chaîne saturée (C_6 , C_7 , C_8) complexés dans un cycle $[Mo_{12}]$

Dans ce chapitre nous présenterons les simulations dynamiques Car-Parrinello (CPMD) effectuées sur les trois complexes host-guest $[Mo_{12}\text{-Adip}]^{2-}$, $[Mo_{12}\text{-Pim}]^{2-}$ et $[Mo_{12}\text{-Sub}]^{2-}$ ayant déjà fait l'objet d'une étude DFT classique.^[1]

6.6.1 Validation des paramètres de calcul

CPMD est un code de dynamique moléculaire ab initio utilisant l'approche DFT en ondes planes. Le mode de fonctionnement des logiciels de ce type et les algorithmes utilisés pour calculer les forces qui s'exercent sur le système et faire progresser conjointement les ensembles des ions (noyaux atomiques) et des électrons en respectant les conditions de conservation de l'énergie totale et d'adiabaticité ont été exposés dans le chapitre précédent. Nous nous concentrerons donc sur les options techniques utilisées dans le cadre de ce logiciel et plus spécifiquement sur les paramètres ajustables sélectionnés pour effectuer nos simulations sur les complexes $[Mo_{12}\text{-OOC}-(CH_2)_n\text{-COO}]^{2-}$ ($n = 4-6$).^[2]

Le calcul de l'énergie dans l'approche DFT implique le choix d'une fonctionnelle d'échange corrélation. Nous nous sommes limités à l'approche de la densité locale (LDA) et à la fonctionnelle dépendant du gradient de la densité proposée par Becke et Perdew en 1986 (BP86). Les pseudopotentiels atomiques du soufre et du molybdène spécifiquement optimisés par J. Hutter et M. Boero pour la fonctionnelle BP86 ont en effet permis de reproduire avec une précision suffisante la géométrie d'équilibre obtenue pour plusieurs molécules test avec le logiciel ADF en base localisée d'orbitales de Slater. Nous avons ensuite procédé à différents tests destinés à la détermination du jeu optimal des paramètres ajustables : cutoff, dimensions de la maille, masse fictive, pas d'intégration, éventuellement coefficients de frottement appliqués aux ions et aux degrés de liberté électroniques, pour la dynamique amortie ; température d'équilibre pour les simulations à température finie. Ce travail de calibration et les valeurs des paramètres choisis seront présentés dans la section suivante de manière séquentielle, bien que les ajustements aient été effectués le plus souvent de manière simultanée en raison de l'interdépendance de ces différentes variables.

Après avoir défini les paramètres de calcul, nous avons déterminé l'état fondamental électronique et la géométrie d'équilibre associée par dynamique amortie. Ensuite, à partir d'une impulsion initiale obtenue au moyen d'une déformation modérée par rapport à cette géométrie d'équilibre, nous avons laissé le système évoluer en dynamique libre de façon à mettre en évidence la possibilité d'une instabilité de la structure, qui se traduit par une oscillation du système entre les différentes positions accessibles. Si tel est le cas, une structure de transition a priori favorable à une évolution du système vers l'une ou l'autre de ces positions sera déterminée, à partir de laquelle une procédure de relaxation en dynamique amortie pourra aboutir à la caractérisation énergétique et structurale d'une autre configuration d'équilibre.

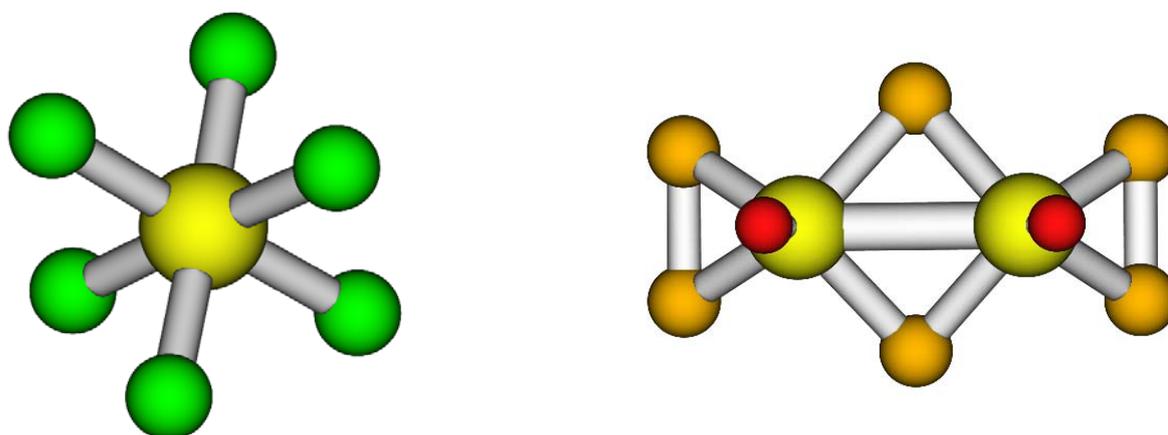


Fig 6.6.1.1 Structure optimisée de $[MoCl_6]^{2-}$ (gauche) et de $[Mo_2O_2(\mu-S)_2(\eta^2-S_2)_2]^{2-}$ (droite)

6.6.2 Validation des pseudopotentiels

Deux séries de pseudopotentiels atomiques à norme conservée de type Kleinman-Bylander ont été testés. Les potentiels CP1 sont associés spécifiquement à des fonctionnelles d'échange-corrélation Becke/Lie-Yang-Parr (BLYP), alors que l'ensemble CP2 est associé à des fonctionnelles de type Becke-Perdew. Ces deux séries de pseudopotentiels, et tout particulièrement ceux du soufre et du molybdène, ont été testées sur des molécules témoins, telles que les agrégats de soufre (voir 6.1.1.4) et les complexes de molybdène $[MoCl_6]^{2-}$ et $[Mo_2O_2(\mu-S)_2(\eta^2-S_2)_2]^{2-}$ (Fig. 6.6.1.1). Le test sur $[MoCl_6]^{2-}$ a mis en évidence une difficulté anormale à faire converger la fonction d'onde avec le potentiel BLYP du molybdène, même avec une valeur très élevée du cutoff (100 Ry). Par contre, la convergence est facile avec les potentiels et la fonctionnelle BP, et l'optimisation géométrique en dynamique amortie à partir

d'une structure déformée conduit à une distance Mo-Cl de 2.38-2.39 Å, proche de la valeur observée (2.366(2) dans Tl_2MoCl_6).^[3] Les potentiels CP1 ont donc été abandonnés, et les tests finaux effectués d'une part sur les trois dicarboxylates libres, et d'autre part sur les trois complexes host-guest de $[\text{Mo}_{12}]$, objet de ce travail, ont été conduits uniquement avec la fonctionnelle BP86 et les pseudopotentiels correspondants (CP2).

6.6.3 Méthode de Hockney

Le caractère périodique de l'approche utilisée implique de considérer l'ensemble moléculaire ou supramoléculaire comme une maille isolée dans une « supercellule » correspondant à plusieurs mailles élémentaires, et définie de façon à pouvoir éliminer l'effet des forces à longue portée s'exerçant entre une molécule et ses répliques. Le problème est particulièrement crucial dans le cas de molécules portant une charge et nécessite un traitement spécifique. Une telle méthode a été proposée par Hockney, et son efficacité améliorée par Tuckerman. Elle repose sur la possibilité de résoudre l'équation de Poisson faisant intervenir le potentiel électrostatique $V_H(r)$. La méthode de Hockney permet de résoudre ce problème exactement au moyen de l'algorithme FFT (Transformation de Fourier rapide) si la densité de charge s'annule aux bornes de la cellule. En pratique, la taille de la boîte de simulation devra être définie de telle façon que la densité aux parois puisse être considérée comme négligeable.

6.6.4 Energie de coupure et taille de la cellule

Deux paramètres conditionnent de manière cruciale toutes les simulations, quel que soit le système étudié : ce sont l'énergie de coupure (cutoff) et la taille de la cellule. L'un des avantages des pseudopotentiels à norme conservée de Kleinman-Bylander tient au fait qu'un seul cutoff doit être défini et utilisé tant pour le calcul de la fonction d'onde que pour l'étalonnage de la densité, en raison de l'interdépendance entre les nombres d'ondes planes utilisés pour représenter les deux quantités. Pour déterminer l'énergie de coupure optimale, nous avons procédé, pour plusieurs molécules tests (agrégats de soufre, dicarboxylates,...) à la relaxation de la fonction d'onde de l'agrégat et au calcul de l'énergie associée à l'état fondamental, pour différentes valeurs de l'énergie de coupure et une dimension appropriée de

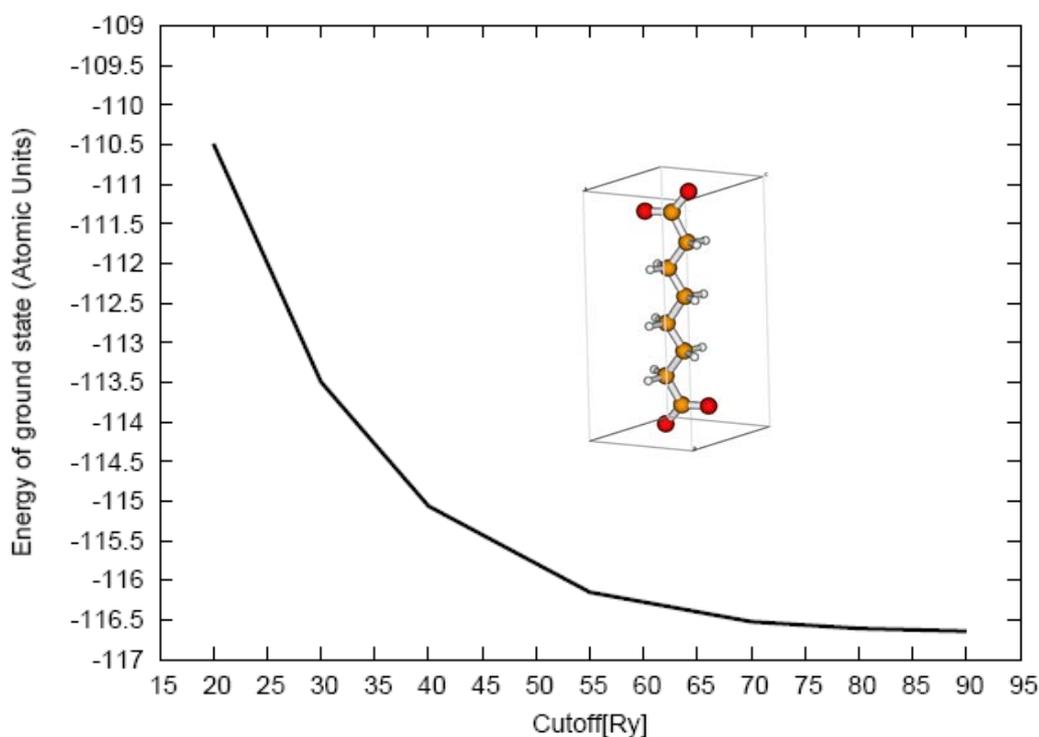


Figure 6.6.4.1 Convergence de l'énergie totale du dianion subérate en fonction du cutoff

la cellule périodique. Par exemple, une boîte cubique de dimension $L = 23 \text{ \AA}$ a été utilisée pour modéliser le dianion subérate seul ou encapsulé dans le complexe $[\text{Mo}_{12}\text{-Sub}]^{2-}$. La Figure 6.6.4.1 montre l'évolution en fonction du cutoff des valeurs calculées pour l'énergie du subérate. La convergence est satisfaisante pour un cutoff égal à 70 Ry. Des résultats analogues ont été obtenus avec les autres molécules tests. En particulier, le complexe dianionique $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\eta^2\text{-S}_2)_2]^{2-}$ a été traité par dynamique amortie à partir d'une géométrie déformée par rapport à la structure observée, et en utilisant la procédure qui sera employée par la suite pour l'ensemble de nos simulations. Le complexe a été placé dans une cellule cubique adaptée à ses dimensions (22-23 Å), compte tenu de la marge nécessaire pour que la densité de charge puisse être considérée comme négligeable sur les parois. Nous avons utilisé la fonctionnelle BP86 et les pseudopotentiels adaptés pour tous les atomes. Le cutoff a été pris égal à 70 Ry. Le calcul a convergé vers une structure d'équilibre pour laquelle la valeur des gradients des forces a été réduite à un ordre de grandeur de 10^{-5} a.u. Les paramètres

géométriques calculés à l'équilibre correspondent de manière satisfaisante à la plupart des valeurs observées (Table 6.6.4.1).

Table 6.6.4.1 Paramètres géométriques de la structure d'équilibre calculée par dynamique amortie pour $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ et $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\eta^2\text{-S}_2)_2]^{2-}$, comparés aux valeurs observées (distances en Å)

	Valeurs observées ^[x]	Valeurs calculées (CPMD)	Valeurs calculées (ADF)
$[\text{MoCl}_6]^{2-}$			
Mo-Cl	2.366(2)	2.38	2.33
$[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\eta^2\text{-S}_2)_2]^{2-}$			
Mo-Mo	2.8180(9)	2.92	2.885
Mo-($\mu\text{-S}$)	2.3214(16)	2.35-2.36	2.368
Mo-($\eta\text{-S}$)	2.3933(17)	2.45	2.459
Mo-O	1.679(4)	1.71	1.717
S-S	2.075(3)	2.096	2.136

^[x] pour $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\eta^2\text{-S}_2)_2]^{2-}$: J. Ellermeier, W. Bensch, *Transition Metal Chemistry*, **2002**, 27, 763.

6.7 $[\text{Mo}_{12}(\text{CH}_2)_n(\text{COO})_2]^{2-}$: Confirmation des structures d'équilibre obtenues par optimisation statique.

Le test ultime de validation du mode opératoire et des paramètres de calcul a consisté à reproduire par le schéma de la dynamique amortie les géométries d'équilibre obtenues pour les trois complexes host-guest objet du présent travail au moyen de l'optimisation DFT « statique ». Ces géométries, obtenues au moyen du logiciel ADF ont été décrites et comparées aux paramètres observés dans le Chapitre 2. En pratique, les structures de départ utilisées pour la simulation dynamique sont obtenues en déplaçant de 2 à 3% la position de certains atomes par rapport aux emplacements obtenus par l'optimisation statique. A partir de cette géométrie définie arbitrairement, quelques pas de dynamique libre peuvent être utiles pour répartir (« randomize ») les déformations sur l'ensemble de la molécule, ce qui se traduit

par une oscillation de l'énergie des degrés de liberté électroniques fictifs. La détermination de l'état fondamental moléculaire, puis la recherche de la géométrie d'équilibre associée s'effectuent ensuite au moyen d'un processus de dynamique amortie.

6.7.1 Paramètres de calcul

Lors de la phase de détermination de l'état fondamental électronique, seul le rapport $\frac{\Delta t}{\mu}$ est important, puisque les ions sont fixes. Les valeurs des paramètres individuels peuvent donc être fixées arbitrairement. Afin de garantir à la fois la stabilité de la minimisation et un temps de calcul raisonnable, ce rapport est ajusté au cours de la simulation. Pour tous les complexes étudiés dans ce travail, une valeur de $\Delta t = 3$ a. u. (0.075 fs.) s'est avérée tout a fait adaptée. En cas de problème relatif à la convergence des orbitales, il convient généralement de diminuer Δt .

Le coefficient de frottement à appliquer aux degrés de liberté électroniques lors de la recherche de l'état fondamental a été déterminé à la suite d'une série d'essais. Une valeur de 90% a permis d'aboutir rapidement à la convergence en limitant les oscillations. Nous avons conservé cette valeur dans tous les cas où les électrons subissent un amortissement. Le préconditionnement, qui vise à accélérer la convergence des fonctions d'onde vers l'état fondamental en décalant vers le bas les termes haute fréquence des degrés de liberté électroniques fictifs (Section 6.4.1), repose sur la donnée d'une valeur de coupure G_c dans la base d'ondes planes au-delà de laquelle la valeur de μ est affectée d'une fonction $f(G)$. Différentes valeurs de G_c ont été testées, comprises entre 20 et 90 Rydberg. Pour 70 Ry, l'état fondamental est obtenu rapidement et aucune oscillation de l'énergie n'a été observée à l'approche de la convergence. Cette même valeur de 70 Ry correspond au cutoff définissant l'étendue de la base d'ondes planes. Lorsqu'on souhaite effectuer une simulation de dynamique moléculaire libre, les valeurs individuelles de la masse fictive attribuée aux degrés de liberté électroniques et du pas d'intégration deviennent critiques et doivent être ajustées simultanément. Ce calibrage est effectué manuellement, et il est considéré comme satisfaisant lorsque l'énergie totale du système est conservée sur une durée suffisamment longue. Il est donc nécessaire, pour chaque jeu de paramètres choisis, de mener une série de simulations à partir d'une configuration géométrique distincte de la structure d'équilibre et d'observer le comportement des systèmes test sur plusieurs périodes d'oscillation de la température. On notera que ces oscillations de T ne correspondent pas à des valeurs de la température du

« milieu externe », qui n'intervient pas dans ce cadre, mais résultent du mécanisme d'adaptation du système aux variations de sa propre énergie potentielle dans un cadre adiabatique (Section 6.5). Avec $\Delta t = 3$ u. a. et $\mu = 200$ u. a., des simulations de 3300 pas de dynamique libre ont ainsi permis d'observer plusieurs périodes complètes d'oscillations pour chacun des complexes $[\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-}$, $[\text{Mo}_{12}\text{-Pim}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_{12}\text{-Sub}]^{2-}$. Les graphes d'oscillations portant sur quatre périodes complètes sont représentés sur les figures 6.7.2.1 et 6.7.2.3.

6.7.2 Optimisation de l'état fondamental de $[\text{Mo}_{12}\text{-OOC}(\text{CH}_2)_n\text{-COO}]^{2-}$ ($n = 4\text{-}6$) en dynamique amortie

Comme indiqué plus haut, nous avons procédé à une simulation de dynamique moléculaire libre sur chacun des trois complexes host-guest considérés, à partir d'une géométrie de départ proche de celle optimisée en DFT « statique » et dans une base d'orbitales atomiques localisées, avec le logiciel ADF. Le but de cette simulation consistait à tester par rapport à une légère impulsion initiale, la stabilité des configurations d'équilibre observées en phase cristalline et confirmées par la relaxation statique, dans le respect de la conservation de l'énergie totale.

Après stabilisation du système, nous avons observé le long de chaque période d'oscillation un changement intéressant de la structure de $[\text{Mo}_{12}\text{-Sub}]^{2-}$ (Figure 6.7.2.1). L'ellipticité de l'anneau inorganique augmente progressivement lorsque la température diminue jusqu'à entraîner une décoordination du dicarboxylate, qui paraît flotter librement dans la plan moyen du molybdate (Figure 6.7.2.2). Les distances $\text{Mo-O}_{\text{subérate}}$ augmentent de 2.39 – 2.41 Å dans la structure liée à 2.53 – 2.92 Å dans la conformation non liée. Cette décoordination, qui a été observée uniquement dans les simulations effectuées sur le complexe du subérate semble indiquer l'approche d'un état intermédiaire propice à une réorganisation du dicarboxylate. Cependant, les essais de relaxation en dynamique amortie effectués à partir de cette structure décoordonnée avec l'option Optimize Geometry ont toujours reconduit le système vers la conformation de départ, correspondant à la structure observée.

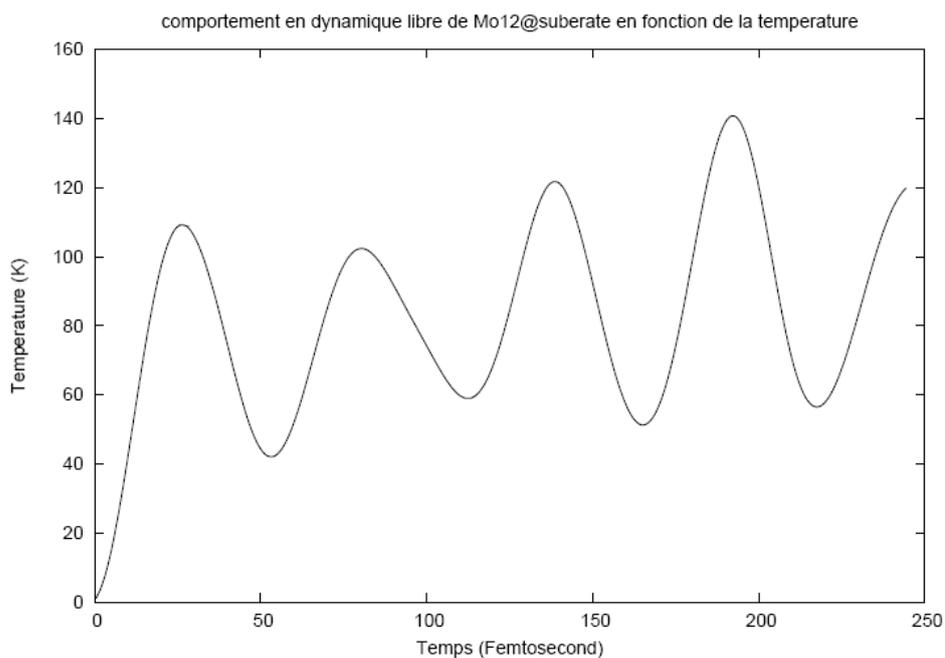


Fig 6.7.2.1 Oscillations de la température en fonction de temps pour $[Mo_{12}\text{-Sub}]^{2-}$

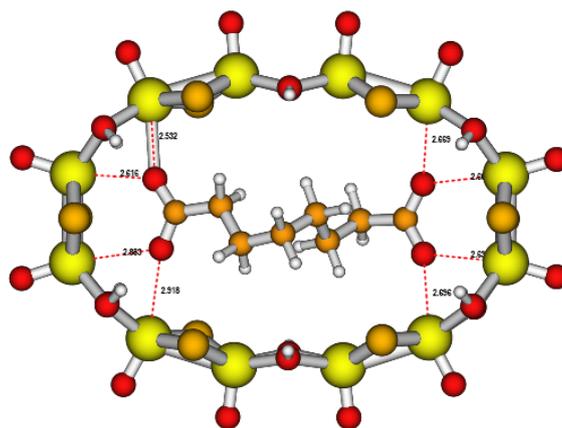


Fig 6.7.2.2 Représentation Molden de la structure « décoordinée » obtenue en dynamique libre aux minima de température pour $[Mo_{12}\text{-Sub}]^{2-}$

Les oscillations de température observées dans les mêmes conditions de dynamique libre pour $[Mo_{12}\text{-Pim}]^{2-}$ sont reproduites dans la Figure 6.7.2.3, à gauche. L'amplitude accentuée des oscillations provient d'une plus grande impulsion initiale due à une déviation plus importante par rapport à la géométrie d'équilibre. Toutefois, en dépit du surplus d'énergie potentielle emmagasiné de ce fait par le système dans la région des minima de température, aucune décooordination du dicarboxylate n'a été enregistrée, contrairement au cas de $[Mo_{12}\text{-Sub}]^{2-}$. En ce qui concerne $[Mo_{12}\text{-Adip}]^{2-}$ (Figure 6.7.2.3, droite) la procédure suivie a été différente :

après une période brève de dynamique libre, l'évolution du système a été « freinée » en dynamique amortie avant d'être à nouveau libérée. En raison du manque d'impulsion initiale, le système évolue alors selon une suite d'oscillations de très faible amplitude. Aucun changement structural significatif n'est observé, que ce soit dans la configuration de la chaîne carbonée ou dans sa coordination au cycle inorganique. Seule cette dernière continue de se déformer, ce qui souligne à nouveau sa grande plasticité globale. Dans tous les cas, une relaxation géométrique effectuée en dynamique amortie à l'issue du processus a permis de retrouver la structure du complexe observée en phase cristalline et optimisée indépendamment avec le logiciel ADF.

L'un des buts de ce travail étant de simuler les conditions dans lesquelles de tels changements de structure pourraient éventuellement se produire dans les trois complexes, nous avons alors envisagé de faire intervenir la température du milieu extérieur, et d'effectuer par conséquent des simulations à température finie et contrôlée par la mise en œuvre de thermostats.

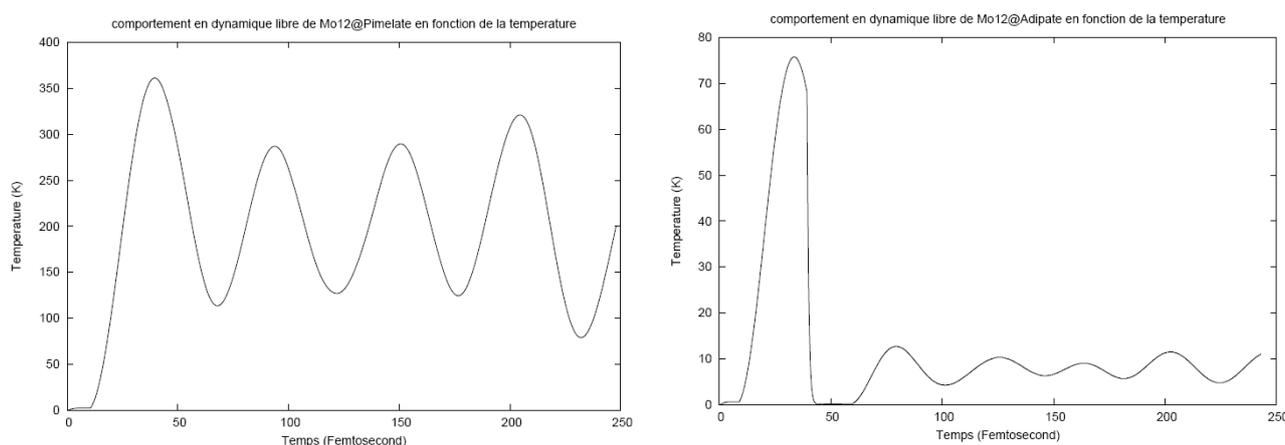


Fig 6.7.2.3 Evolution de la température en fonction du temps. $[Mo_{12}\text{-Pim}]^{2-}$ en dynamique libre (gauche) ; $[Mo_{12}\text{-Adip}]^{2-}$ en dynamique amortie, puis, dynamique libre (droite)

6.7.3 Dynamique moléculaire à température finie

Les géométries que nous obtenons lors des optimisations en phase gazeuse correspondent aux structures d'équilibre des molécules à température nulle. Cependant, tenir compte des effets de la température nous rapproche de manière significative des conditions expérimentales, et la dynamique moléculaire ab initio constitue un outil bien adapté à ce genre de démarche.

Parmi les techniques que nous avons exposées au chapitre précédent (théorie CPMD), nous avons choisi d'utiliser le recalibrage de vitesse (velocity scaling), qui est la plus simple à mettre en œuvre. Ces simulations peuvent être schématisées par une image (Fig 6.7.3.1) représentant sur une dimension le processus d'exploration d'une hyper-surface d'énergie potentielle.

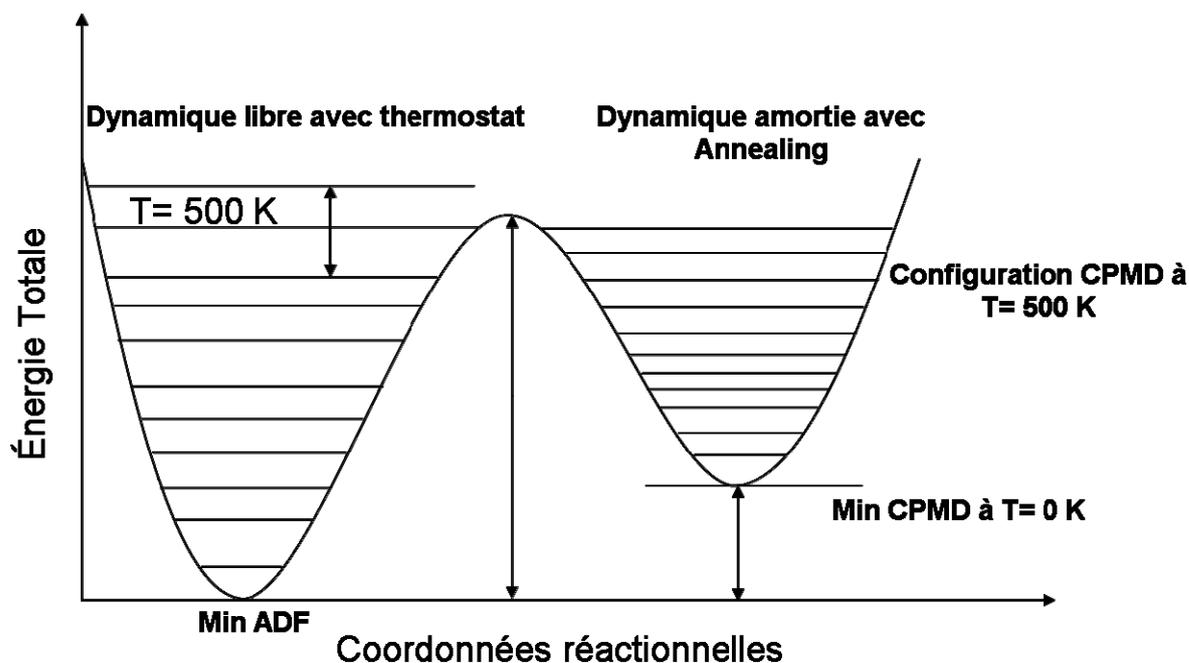


Fig 6.7.3.1 Schéma d'une simulation de dynamique moléculaire à température finie (500 ± 100 K) dans le but d'explorer l'espace des configurations géométriques d'une molécule à partir des résultats d'une optimisation « statique » effectuée, par exemple, à l'aide du logiciel ADF.

Un aspect auquel il convient de prêter une attention particulière concerne la durée d'évolution qu'il est possible de reproduire. Un pas de simulation typique correspond à une durée avoisinant 0.075 femtoseconde. Ce pas de temps est déterminé en fonction des critères de stabilité des algorithmes utilisés. Les temps caractéristiques des processus associés à l'agitation thermique au sein de ces complexes sont plutôt de l'ordre de la picoseconde, voire plus. On ne saurait toutefois envisager de simuler l'évolution des complexes sur une durée supérieure à quelques picosecondes, si l'on souhaite s'en tenir à une utilisation raisonnable des ressources de calcul.

Compte tenu de ces contraintes, nous avons réalisé une simulation à température finie sur chacun des trois complexes $[Mo_{12}-(CH_2)_n-(COO)_2]^{2-}$ dans le but de tester la faisabilité d'un

changement de conformation affectant la chaîne carbonée flexible des dicarboxylates au sein de la cage $[\text{Mo}_{12}]$, et, le cas échéant de reproduire les conditions et la nature de ce changement.

Le choix de la température constitue un point crucial, puisqu'il conditionne le franchissement de la barrière de potentiel associée à un éventuel état de transition. Une température trop basse risque donc de laisser le système prisonnier du bassin initial, alors qu'une température trop élevée conduit à une dissociation irréversible du complexe. Nous avons fait appel à la dynamique libre avec thermostat qui consiste à chauffer progressivement le système jusqu'à la température fixée. Des essais effectués avec des valeurs croissantes de la température au cours d'une simulation de 1.5 ps n'ont révélé aucun changement structural, à l'exception d'oscillations autour de la position d'équilibre, au dessous d'une température $T = 500 \pm 100$ K, une zone qui semble proche des conditions des mesures RMN en solution. A la température $700 \text{ K} \pm 100 \text{ K}$, nous avons observé la décomposition irréversible de chacun des complexes au cours d'une simulation de 1.5 ps. L'intervalle $T = 500 \pm 100$ K semble donc représenter la « zone critique » à l'intérieur de laquelle un franchissement des barrières de potentiel pourrait intervenir sans décomposition.

Lors des simulations effectuées dans cette zone de températures, on observe effectivement des modifications structurales affectant la chaîne carbonée flexible des dicarboxylates, sans décomposition du cycle inorganique. Ces modifications apparaissent d'autant plus faciles que la chaîne carbonée est plus longue. Toutefois, la simulation en dynamique libre ne donne aucune certitude sur le fait que ces changements géométriques correspondent à une sortie du bassin de potentiel initial (Figure 6.7.3.1). Pour en apporter la preuve, il convient de compléter cette simulation par une procédure d'annealing sur les électrons et les ions, pour obtenir une géométrie d'équilibre et comparer l'énergie associée à celle de la structure initiale. Une dernière étape consistera à utiliser la géométrie obtenue au terme de l'annealing comme géométrie d'essai dans un processus d'optimisation « classique » réalisé avec ADF. Si la structure obtenue au terme de ces deux processus d'optimisation indépendants diffère de la structure de départ, nous aurons la preuve que la simulation dynamique a effectivement franchi une barrière de potentiel.

6.8 Analyse des trois complexes observés : $[\text{Mo}_{12}\text{-Sub}]^{2-}$, $[\text{Mo}_{12}\text{-Pim}]^{2-}$, $[\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-}$

Pour chacun des trois complexes cités ci-dessus, nous avons simulé l'évolution du système pendant 1.3 ps, avec un pas de 3 u.t.a, à la température $T = 500 \pm 100$ K. Les ions ont été maintenus à la température voulue au moyen du calibrage de vitesse (velocity scaling). Dans chaque cas, une configuration associée à un maximum de la température (i.e. un minimum de l'énergie potentielle) a été relaxée en dynamique amortie pendant 7 ps pour le pimélate et pour l'adipate, et pendant ~ 2 ps pour le subérate, jusqu'à ce que l'abaissement progressif de la température rapproche le système de la surface d'énergie potentielle de Born Oppenheimer. Cette simulation est complétée, toujours dans le cadre CPMD, par une optimisation de la fonction d'onde sur la molécule relaxée. A ce stade nous pouvons faire une analyse de l'énergie potentielle obtenue pour chaque complexe, ainsi que de sa configuration géométrique comparée avec certains paramètres caractéristiques des structures de départ, tels que l'ellipticité de l'anneau Mo_{12} , les angles de torsion le long de la chaîne carbonée, ou certaines distances interatomiques.

Au terme de cette optimisation dynamique de la géométrie, réalisée à l'aide de l'option OPTIMIZE GEOMETRY pendant 2 ps environ sur chaque complexe, aucune des trois structures n'a été modifiée par rapport aux minima obtenus en dynamique amortie, ce qui confirme leur statut de géométries d'équilibre. La même option, appliquée aux structures de départ pendant le même temps de simulation, n'a pas non plus apporté de modifications. L'analyse des configurations obtenues pour les trois complexes ($\text{Mo}_{12}\text{@Suberate}$, $\text{Mo}_{12}\text{@Pimelate}$, $\text{Mo}_{12}\text{@Adipate}$) est présentée ci-dessous (Table 6.8.1)

Table 6.8.1 Energies (hartrees) obtenues suite à un processus Optimize Geometry appliqué i) à la structure de départ obtenue par ADF, et ii) à la structure obtenue après une simulation de dynamique amortie. Les deux dernières colonnes mentionnent les différences entre les deux valeurs (kcal.mol^{-1}) et leur équivalent en température.

	Energies calculées (CPMD, Opt. Geo.) Géométrie de départ	Energies calculées (CPMD, Opt. Geo.) Géom. après simulation	Différence (kcal.mol^{-1})	Température
Subérate	-1444.6485	-1444.6289	12.3	73.2 K
Pimélate	-1437.7547	-1437.7432	7.2	44.4 K
Adipate	-1430.8668	-1430.8481	11.7	75.8 K

La conclusion essentielle est donc que la structure de départ et la structure d'arrivée sont *différentes* pour chacun des trois complexes, tant en ce qui concerne la structure optimale que l'énergie associée. Cela signifie que le parcours effectué au cours de la simulation en dynamique libre a conduit le système, ou plus exactement le dicarboxylate, à franchir une barrière et à se retrouver dans un bassin de potentiel distinct de celui d'origine, tout en restant soumis aux contraintes de l'encapsulation. L'optimisation CPMD conduit pour ces minima locaux à des valeurs de l'énergie assez nettement supérieures à celles de la configuration observée en phase cristalline, de +7.2 à +12.3 kcal.mol^{-1} (Table 6.8.1). Toutefois, compte tenu du nombre des degrés de libertés atomiques dans le système moléculaire, la température associée à ces différences d'énergie (40 – 80K) reste faible comparée aux températures de collecte des spectres RMN (~ 400 K). La probabilité de présence des deux isomères à cette température peut donc être considérée comme sensiblement équivalente dans tous les cas.

Le dernier contrôle restant à effectuer sur les configurations correspondant à ces minima locaux consiste à les réoptimiser à l'aide du logiciel ADF. Cette réoptimisation confirme le statut de minima énergétiques des nouvelles configurations, mais, de façon assez surprenante, les écarts énergétiques calculés par rapport aux minima d'origine se resserrent considérablement. Dans le cas du subérate, on observe même une inversion des valeurs relatives de l'énergie, le minimum détecté par CPMD devenant, au niveau ADF, le minimum global, avec une différence de ~1 kcal.mol^{-1} par rapport à la configuration observée. Pour les deux autres complexes, la configuration observée reste la plus basse en énergie, mais l'écart énergétique n'est pas supérieur

à ~ 2 kcal.mol⁻¹ (Table 6.8.2). La figure 6.8.1.1 permet de comparer la structure de chacun des complexes dans les deux minima caractérisés.

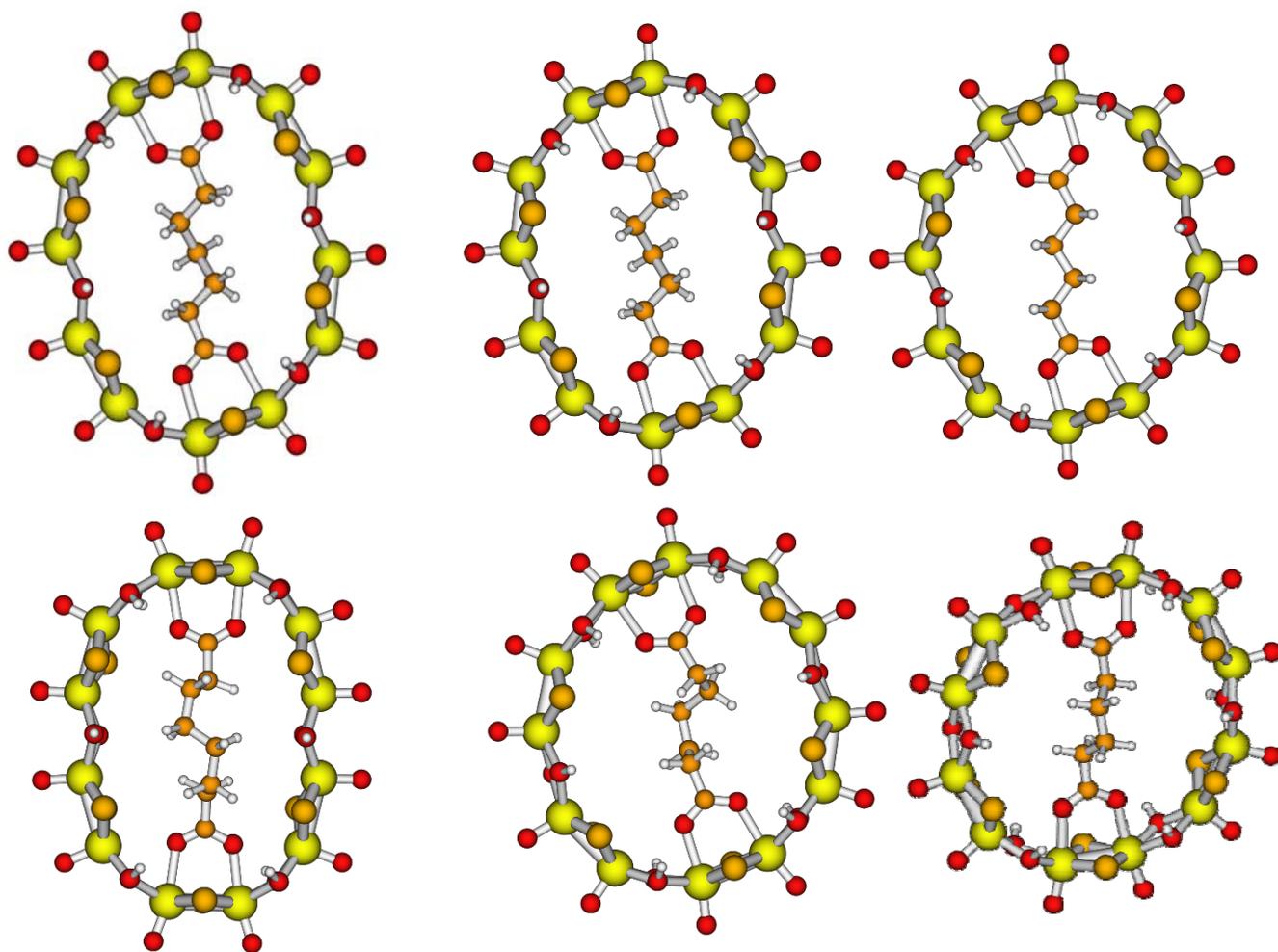


Figure 6.8.1.1 Structure du minimum global (en haut) et des minima locaux (en bas) optimisés par ADF pour chacun des trois complexes $[Mo_{12}\text{-Sub}]^{2-}$, $[Mo_{12}\text{-Pim}]^{2-}$, $[Mo_{12}\text{-Adip}]^{2-}$

Les valeurs de l'énergie de formation $\Delta E(C)$ du complexe, ainsi que les énergies définissant le coût de l'adaptation mutuelle des fragments, ont été calculées au moyen d'ADF pour chacun des minima locaux déterminés par CPMD au moyen de la dynamique amortie et de l'option OPTIMIZE GEOMETRY. Les géométries CPMD ont donc été utilisées comme géométries de départ dans le processus d'optimisation ADF. Les géométries ainsi obtenues sont présentées dans la Figure 6.8.1.1, en regard des structures optimales reflétant les géométries observées dans le cristal. Pour chaque complexe, les géométries associées à des minima « locaux » de l'énergie se distinguent donc bien des structures observées par un

changement dans le mode de repliement des chaînes $(\text{CH}_2)_n$. D'autre part, les modes de repliement obtenus à la suite de l'optimisation ADF correspondent à ceux de l'optimisation CPMD. L'optimisation ADF s'est donc limitée à des modifications mineures au niveau local. Enfin, le même mode de repliement des chaînes est obtenu suite à une optimisation des dicarboxylates *isolés* effectuée en utilisant comme point de départ la géométrie de ces mêmes carboxylates dans la structure CPMD ou ADF *du complexe* correspondant au « minimum local ». L'énergie relative $E_{\text{rel}}(\text{guest})$ (par rapport au minimum global) du dicarboxylate isolé optimisé dans cette configuration est donc strictement positive. Ces structures sont exposées dans la figure 6.8.1.2. On remarquera que certaines de ces structures repliées n'ont pas été caractérisées au cours des essais effectués au moyen de la Mécanique Moléculaire (voir Annexe 1).

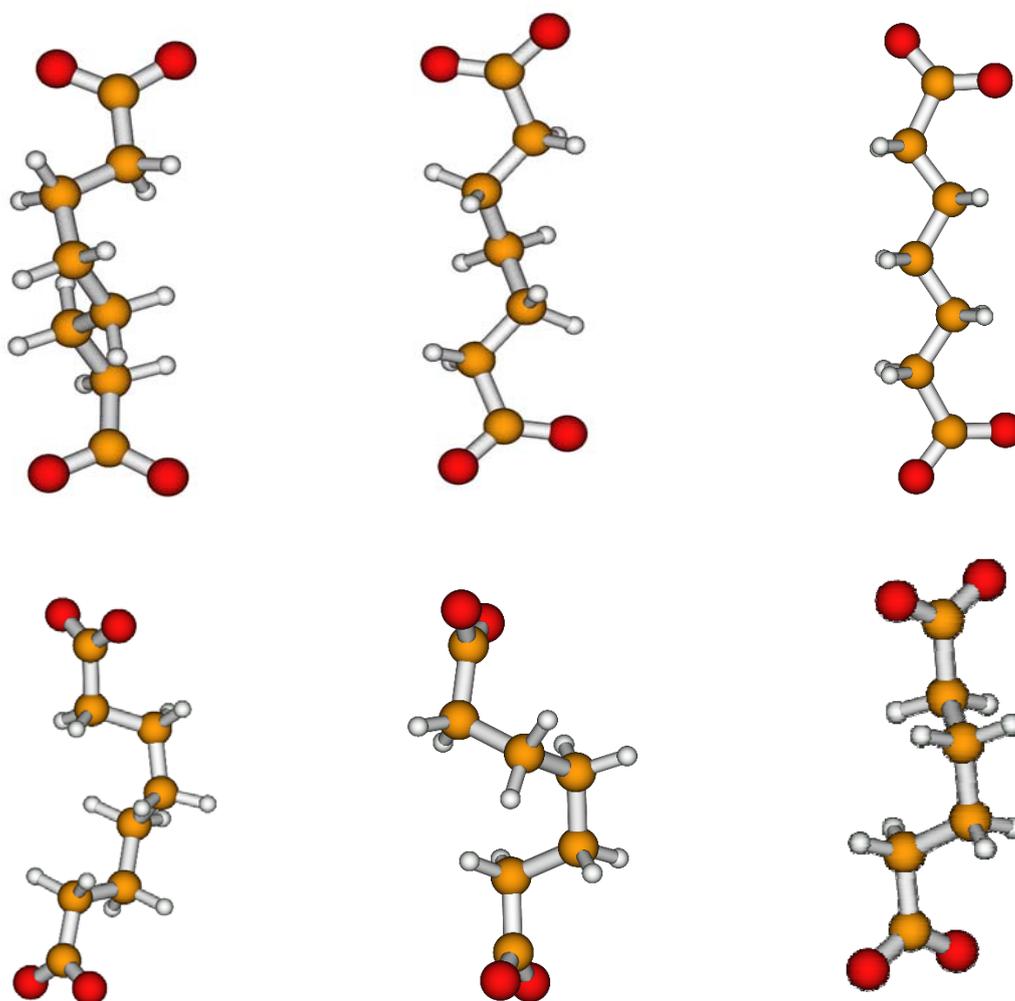


Figure 6.8.1.2 Subérate, Pimélate, Adipate : structure des dicarboxylates isolés optimisée à partir du mode de repliement observé dans les complexes $[\text{Mo}_{12}\text{-guest}]^{2-}$ (en haut) et à partir des minima locaux caractérisés par CPMD (en bas).

Après avoir rappelé les valeurs obtenues en optimisant la géométrie dérivée de la structure cristalline, la table 6.8.1.2 affiche les valeurs calculées pour le minimum ou pour les minima « locaux » caractérisé(s) au moyen de la simulation CPMD et réoptimisés par ADF. L'énergie relative du nouveau minimum $E_{rel}(\text{Min})$ (Kcal/mol) est égale à la différence énergétique entre ce minimum « local » et le minimum dérivé de la structure observée, discuté au Chapitre 2. On remarquera toutefois que dans le cas de $[\text{Mo}_{12}\text{-Sub}]^{2-}$, le minimum « local » obtenu suite à l'optimisation effectuée à partir de la géométrie CPMD affiche une énergie inférieure de 1 kcal/mol à l'énergie de référence. L'énergie relative des minima « locaux » obtenus pour les deux autres complexes reste positive, mais l'écart par rapport à la référence reste de l'ordre de la kcal/mol. On notera donc que les optimisations effectuées au moyen d'ADF conduisent à un resserrement systématique des écarts énergétiques par rapport au minimum associé à la structure observée, cet écart pouvant même devenir légèrement négatif. Compte tenu toutefois de la taille des complexes et de la correspondance entre écart énergétique et température, ces écarts, de l'ordre de la kcal/mol avec ADF, de la dizaine de kcal/mol avec CPMD (ce qui équivaut à 40–80 K, Table 6.8.1), restent extrêmement faibles par rapport à la température que les complexes peuvent supporter sans décomposition irréversible, ou même par rapport à la température ambiante. Ils laissent donc supposer qu'un changement, même modeste dans la nature des contre-ions ou dans le mode opératoire de la condensation des synthons oxothiomolybdates pourrait conduire à la stabilisation de complexes adoptant des configurations différentes pour le dicarboxylate encapsulé.

Table 6.8.2 *Résumé des résultats DFT. $E_{rel}(Min)$ représente la différence entre l'énergie du minimum « local » détecté par CPMD et l'énergie du minimum obtenu à partir de la structure cristalline. Les autres quantités ont été définies dans la Table 2.2 ; $\Delta E(C)$: énergie de formation du complexe par rapport aux fragments ; $E_{adjust}(fragment)$: différence entre l'énergie du fragment libre dans sa configuration optimale et dans la configuration du complexe ; $E_{rel}(guest)$: énergie relative du minimum local obtenu en optimisant le fragment dicarboxylate isolé à partir de sa géométrie obtenue dans le complexe. Energies en $kcal.mol^{-1}$*

	$E_{rel}(Min)$	$\Delta E(C)$	E_{adjust} [Mo ₁₂]	E_{adjust} carboxylate	$E_{rel}(guest)$
[Mo ₁₂ -Adip] ²⁻	0	-146.3	38.3	1.8	0.0
	+2.7	-143.64	38.9	4.0	2.4
[Mo ₁₂ -Pim] ²⁻	0	-136.1	39.4	8.6	6.7
	+2.5	-133.6	39.4	12.1	6.6
[Mo ₁₂ -Sub] ²⁻	0	-130.0	39.1	10.5	5.3
	-1.04	-131.0	39.1	10.2	3.4

6.9 Conclusion

La préparation, le pilotage et l'interprétation de simulations CPMD fiables portant sur une famille de complexes de métaux de transition n'ayant pas encore fait l'objet de ce type d'approche exige un investissement lourd, tant en ce qui concerne la disponibilité humaine que les ressources informatiques. Une calibration des pseudopotentiels et des bases atomiques doit en premier lieu être effectuée par rapport à des résultats indiscutables obtenus par des méthodes quantiques « standard » (ab initio corrélées ou DFT) et confirmées par l'observation. Tel était le but des optimisations de géométrie effectuées au cours de ce travail sur les agrégats de soufre, et sur les complexes $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ et $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\eta^2\text{-S}_2)_2]^{2-}$. Il convient ensuite de fixer les premiers paramètres qui établiront le compromis entre le coût des simulations et leur fiabilité : la taille de la cellule et l'énergie de coupure. Un protocole doit être défini en fonction du problème à étudier, ce qui inclut la définition d'une température de référence, autorisant par exemple le franchissement des barrières de potentiel sans décomposition irréversible du système. Le choix du pas de temps et de la masse fictive associée au système électronique conditionnera le pilotage de la simulation dans les conditions d'adiabaticité requises.

La conduite à bonne fin de ces préliminaires ouvre la voie à la simulation de dynamique libre à température donnée, qui permet de visualiser le mouvement des atomes du complexe sur un intervalle de temps correspondant à quelques picosecondes. On découvre alors que le fragment inorganique et le carboxylate ont chacun leur période propre : modification lente de l'ellipticité du cycle oxothiomolybdate ; déformations rapides de la chaîne des groupements méthylènes, couplées cependant au changement de l'ellipticité du cycle ; élongation des liaisons Mo-OCO⁻ et décoordination partielle du ligand – dans le cas du subérate – suivi d'une recombinaison du complexe host-guest. Au cours de cette évolution, la chaîne $(\text{CH}_2)_n$ évolue rapidement à l'intérieur du cycle ; des rotations s'effectuent autour des liaisons C-C, susceptibles de donner naissance à des configurations distinctes de la structure observée. Il n'est pas possible à partir de la séquence du « film » de la simulation en dynamique libre d'affirmer que le système a franchi une barrière à un instant donné et se trouve – momentanément – dans un nouveau bassin de potentiel. Il convient donc d'effectuer un arrêt sur image, et d'identifier sur ces instantanés les configurations les plus à même d'évoluer en dynamique amortie vers un minimum d'énergie et une structure associée distincts des points de départ.

Cette approche nous a permis de caractériser au moins un minimum secondaire associé à chacun des complexes – deux dans le cas de $[\text{Mo}_{12}\text{-Pim}]^{2-}$ - et de vérifier ensuite au moyen d'une optimisation ADF la réalité de ces minima et leur identité avec les minima CPMD. Bien entendu, la recherche effectuée n'est pas exhaustive : compte tenu de l'existence dans un intervalle énergétique restreint de nombreuses conformations de $[\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{4-6}\text{-COO}]^{2-}$ compatibles avec une encapsulation dans un cycle $[\text{Mo}_{12}]$ (voir Annexe 1), il est raisonnable de supposer que nombre d'entre elles pourraient générer un bassin de potentiel distinct pour l'ensemble du complexe. La simulation CPMD a permis de prouver l'existence de ces bassins et la possibilité d'y accéder sans décomposition du complexe.

6.10 Références

- [1] J.-F. Lemonnier, S. Floquet, A. Kachmar, M.-M. Rohmer, M. Bénard, J. Marrot, E. Terrazzi, C. Piguet, E. Cadot, *Dalton Trans.*, **2007**, 3043-3054.
- [2] J. Hutter, A. Alvi, T. D. M. Bernasconi, S. Goedecker, D. Marx, M. Tuckerman, M. Parrinello, MPI fur Festkorperforschung and IBM Zurich Research Laboratory v3.3-3.3, **1995-1999**.
- [3] J. Beck, M. Hengstmann, *Z. Anorg. Chem.*, **1999**, 624, 1943.
- [4] a. A. M. Rappe, J. D. Joannopoulos, P. A. Bash, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6466.
b. J. W. Eastwood and D. R. K. Brownrigg, *J. Comp. Phys.*, **1979**, 32, 24-38.

Conclusion

L'utilisation du thiocation $[(\text{Mo}^{\text{V}})_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ comme brique élémentaire dans des processus de polycondensation en milieu aqueux a permis à l'équipe de l'Université de Versailles de développer, dans un premier temps, une nouvelle route de fonctionnalisation des polyoxométallates, puis, de concaténation d'anions polyvacants liés par des ponts oxothiomolybdates. Par la suite, la découverte des possibilités d'auto-assemblage du synthon d'origine en présence d'un template polyanionique flexible ou rigide a rapidement conduit au développement d'une nouvelle famille de complexes host-guests dans lesquels la taille de la cavité et sa déformation éventuelle étaient liées directement aux caractéristiques structurales de l'anion précurseur. La modélisation quantique et la simulation dynamique à température finie de la structure et du comportement de ces complexes ont permis de préciser la connaissance des liaisons connectant les fragments organique et inorganique, des réorganisations intramoléculaires, et du déplacement et de l'échange des molécules d'eau encapsulées, susceptibles de modifier en solution la structure du complexe et l'environnement chimique de ses protons.

La première partie de ce manuscrit a consisté à comprendre les mécanismes et les forces qui gouvernent le processus d'auto-assemblage de ces cycles oxothiomolybdiques autour de templates dicarboxylates à chaîne aliphatique flexible ou bien rigide du fait d'une conjugaison polyénique ou aromatique. Il semble en première analyse que les précurseurs conjugués disposent d'un avantage du fait de leur rigidité, qui les exonère de toute déformation coûteuse lors du processus d'« adaptation mutuelle » entre les fragments host et guest. Leur latitude de déformation étant quasiment nulle, la géométrie qu'ils adoptent dans le complexe est donc pratiquement identique à celle de leur état fondamental non contraint, sauf lorsque la rotation d'un cycle aromatique autour de l'axe des substituants permet d'alléger les tensions stériques (cas du tétraméthyltéréphtalate). Néanmoins, l'obtention du complexe repose alors sur une logique du tout ou rien, l'effet template restant inopérant lorsque la structure du précurseur anionique ne permet plus une répartition équilibrée des points d'attache le long d'un cycle inorganique. L'exemple le plus achevé d'un tel équilibre est fourni par le complexe $[\text{Mo}_{12}\text{-Trim}]^{3-}$ dans lequel la structure D_{3h} du ligand trimésate s'insère dans le cycle $[\text{Mo}_{12}]$ pratiquement sans modification structurale de chacun des fragments tout en maximisant le rapport du nombre de liaisons $\text{Mo}_{\text{host}}\text{-O}_{\text{guest}}$ sur le nombre total d'atomes métalliques. Dans le cas d'un précurseur à chaîne flexible, un équilibre relatif de la répartition

des points d'attache pourra être maintenu au prix – relativement modéré en termes d'enthalpie – d'un repliement de la structure aliphatique, de sorte qu'un même anneau inorganique $[\text{Mo}_{12}]$ pourra encapsuler indifféremment l'un des trois dicarboxylates $[\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}]^{2-}$ correspondant à $n = 4, 5, \text{ ou } 6$. Les variations d'enthalpie associées aux déformations de la chaîne carbonée, qui augmentent avec n , se répercutent cependant sur la stabilité relative des complexes formés et sur les déplacements d'équilibre observés lorsque les candidats template sont mis en compétition deux à deux.

Lorsque la totalité de l'espace disponible dans la cavité ne peut pas, comme dans le cas de $[\text{Mo}_{12}\text{-Trim}]^{3-}$, être occupée de façon optimale par le ligand « invité », la stabilité du complexe peut être améliorée de façon substantielle par l'incorporation d'une ou plusieurs molécule(s) d'eau dans les « poches » éventuellement accessibles entre le template et le cycle inorganique. Bien que l'atome d'oxygène de ces molécules d'eau puisse s'approcher à distance de liaison des atomes de molybdène encore pentacoordinés, la contribution essentielle à la stabilité du complexe provient du réseau de liaisons hydrogènes à fort potentiel énergétique dirigé vers les carboxylates. Bien que ces réseaux soient décrits imparfaitement par nos modèles en raison d'une limitation aux molécules d'eau encapsulées – celles dont l'atome d'oxygène est interne au cycle et proche du plan moléculaire moyen – la contribution de ces liaisons hydrogènes à l'enthalpie des complexes apparaît indispensable pour rendre compte de la séquence observée des stabilités relatives.

L'adaptation du cycle inorganique à la forme et à la taille du template se traduit, d'une part, par une déformation elliptique plus ou moins importante, mais énergétiquement peu coûteuse, et d'autre part, par l'optimisation du nombre de synthons inorganiques concaténés autour du carboxylate. Ainsi, la compacité de l'anion oxalate se traduit-elle par l'auto-organisation d'un squelette cyclique octanucléaire aboutissant au complexe $[\text{Mo}_8\text{-oxalate}]^{2-}$. Ce complexe, très stable, bénéficiant, comme $[\text{Mo}_{12}\text{-trimésate}]^{3-}$ d'une bonne adaptation mutuelle entre les deux fragments et d'un excellent rapport du nombre de liaisons $\text{Mo}_{\text{host}}\text{-O}_{\text{guest}}$ au nombre d'atomes de Mo, est à l'origine d'un comportement électrocatalytique aboutissant à la réduction des protons en dihydrogène, à l'instar de l'activité biomimétique des hydrogénases de synthèse.^[1,2] La modélisation au niveau DFT d'une protonation de $[\text{Mo}_8\text{-oxalate}]^{2-}$, que l'on suppose être l'étape première du mécanisme précédant l'approche d'un hydrure, a mis en évidence la multiplicité des sites potentiels de protonation, et leur quasi-équivalence en termes d'énergie, ce qui autorise une grande labilité du proton.

Nous avons également abordé dans ce chapitre les conséquences de la déprotonation observée en milieu basique de deux molécules d'eau encapsulées dans une roue Mo_8 en présence de cations césium. Cette déprotonation change la nature du cycle qui devient alors récepteur cationique et fixe deux cations Cs^+ de part et d'autre du plan moyen. Les optimisations de géométrie réalisées en tenant compte de l'environnement cristallin ont permis d'affiner les informations structurales et de préciser la labilité de la molécule d'eau intramoléculaire, ainsi que son rôle qui permet de stabiliser la structure coplanaire des atomes d'oxygène appartenant aux ions OH^- encapsulés.

La dernière modélisation de ce travail réalisée au niveau DFT a concerné l'évolution de la structure d'un macrocycle $[\text{Mo}_{16}]$ formé autour de deux anions phénylène diacétate fonctionnalisés en position méta, ce qui leur confère une forme de « pinces ». La structure cristalline tétrahydratée observée montre un glissement des deux ligands vers une position décalée de symétrie C_{2h} , alors que la spectroscopie RMN en solution à température ambiante montre un environnement symétrique des protons organiques impliquant une oscillation des ligands entre deux positions d'équilibre par l'intermédiaire d'une forme éclipsée D_{2h} .

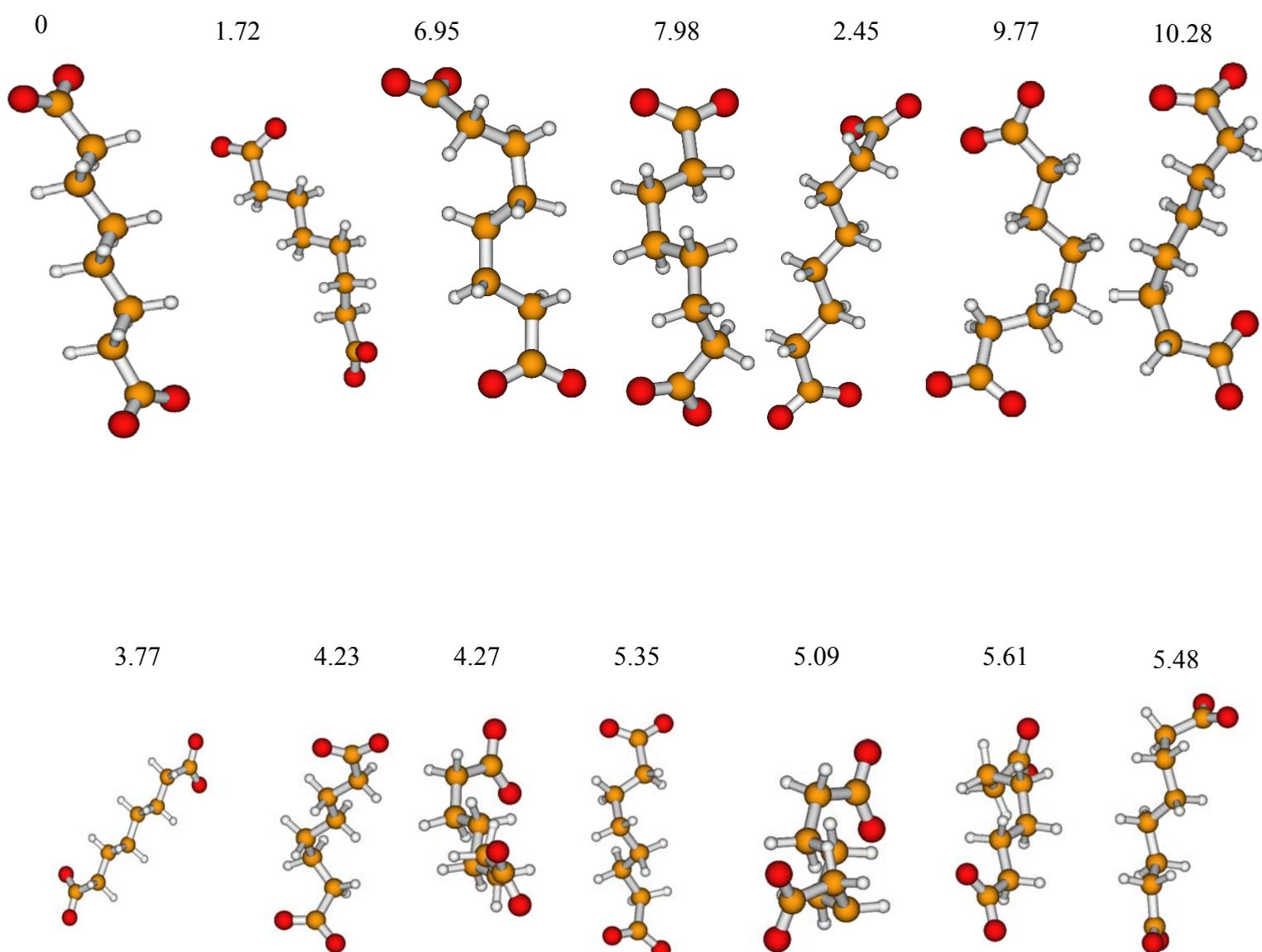
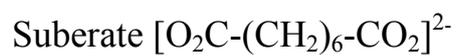
Notre modèle prédit toutefois une énergie sensiblement équivalente pour la structure observée et la structure intermédiaire hypothétique. Sans pouvoir conclure à partir de ces résultats, on peut alors supposer que l'intermédiaire symétrique ne représente qu'une étape dans un processus plus complexe impliquant un échange entre les molécules d'eau encapsulées et le solvant externe.

Dans le dernier chapitre nous avons présenté des simulations de dynamique moléculaire Car-Parrinello effectués sur les trois complexes host-guest $[\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-}$, $[\text{Mo}_{12}\text{-Pim}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_{12}\text{-Sub}]^{2-}$. Au cours de ces simulations on observe des changements de conformation affectant la chaîne carbonée flexible des carboxylates sans décomposition irréversible du complexe. Ainsi, nous avons pu montrer que la chaîne du subérate (C8), particulièrement flexible et contrainte par l'exiguïté du cycle inorganique, se révèle la plus mobile. En ce qui concerne $[\text{Mo}_{12}\text{-Pim}]^{2-}$, on observe que le ligand pimélate (C7) adopte de façon transitoire une configuration symétrique qui n'est pas stabilisée en phase cristalline, mais pourrait expliquer la coalescence des pics RMN obtenue en solution à haute température. Enfin, la rigidité relative du ligand adipate dans $[\text{Mo}_{12}\text{-Adip}]^{2-}$, conséquence de la bonne adaptation entre la structure optimale du ligand et le cycle $[\text{Mo}_{12}]$, est confirmée par les simulations.

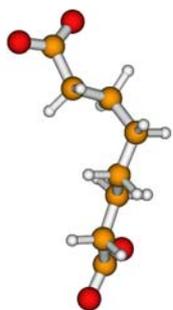
Annexes

Annexe 1

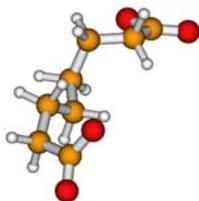
Minimas et énergies relatives (kcal/mol) obtenus au moyen de la mécanique moléculaire (champ de force MMFF94) pour les dicarboxylates flexibles.



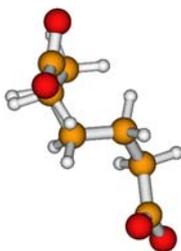
5.42



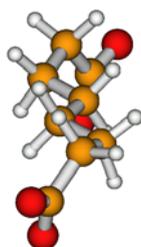
9.33



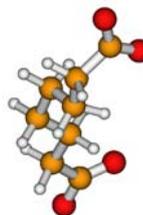
9.55



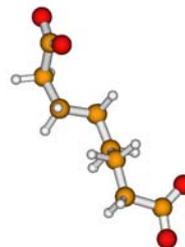
5.44



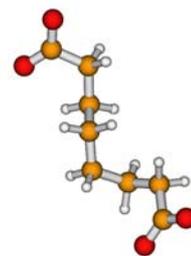
6.68



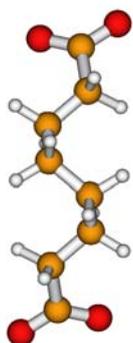
6.46



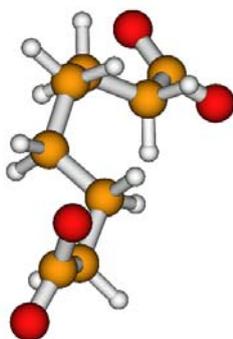
6.68



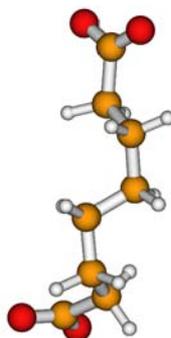
6.93



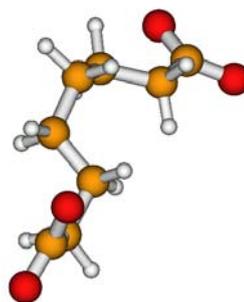
7.41



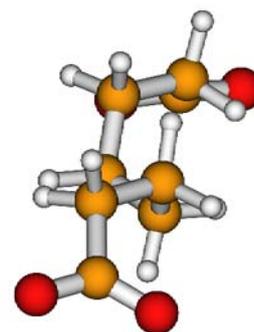
7.11



7.72

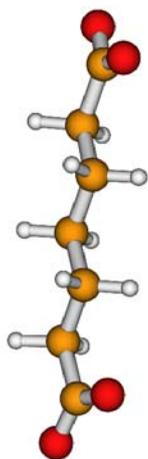


7.90

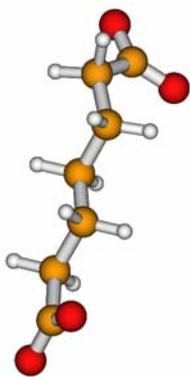


Pimelate $[\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}_2]^{2-}$

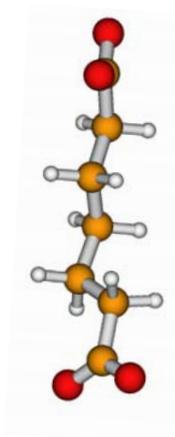
0



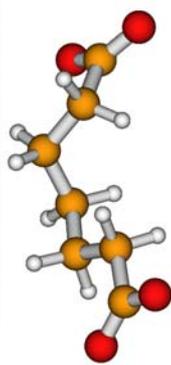
2.21



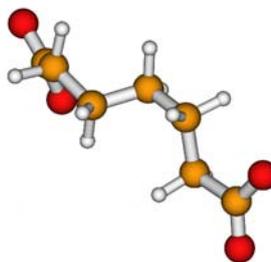
0.11



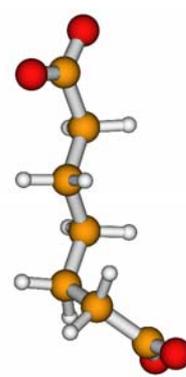
8.11



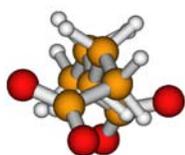
4.92



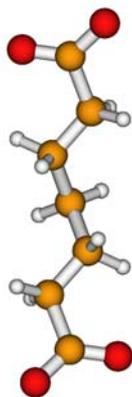
4.34



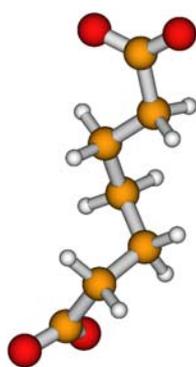
5.15



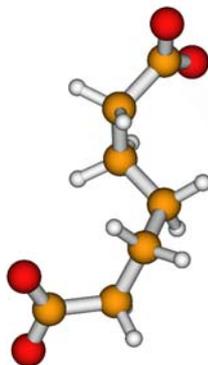
6.67



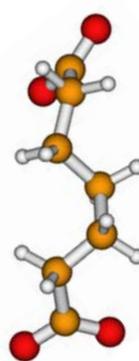
5.32



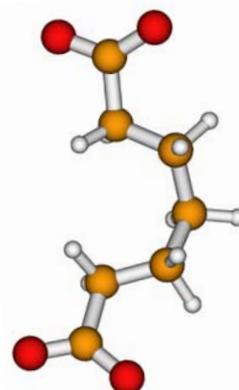
11.03



9.15

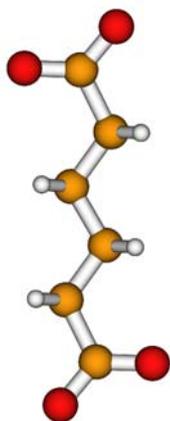


7.31

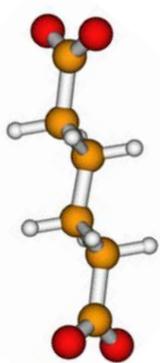


Adipate $[\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2]^{2-}$

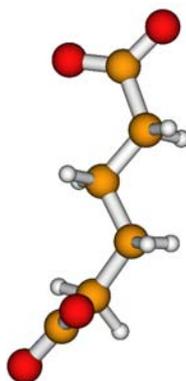
0



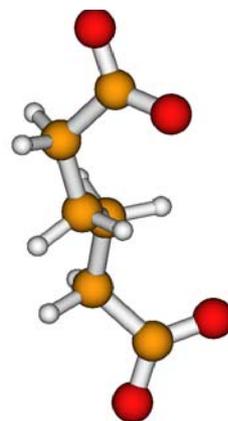
1.86



3.69



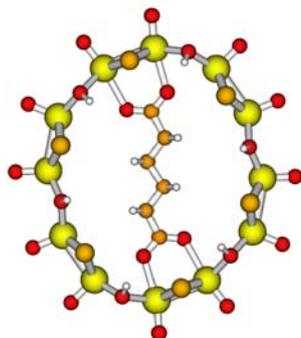
11.03



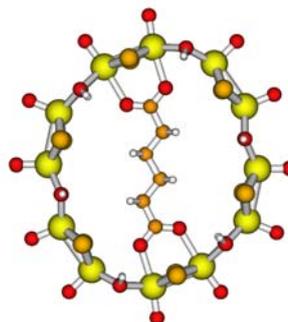
Annexe 2

Structures et énergies des systèmes en phase gazeuse (E_g) et en milieu aqueux (E_s). (Mo : vert, O : rouge, S : jaune, H : blanc, C : orange, Césuim: violet)

Adipate
(Adipate)²⁻@[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
(symétrie C₂)
78 atomes; E_g : -519.6581 eV



Adipate
(Adipate)²⁻@[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
(symétrie C₂)
78 atomes; E_s : -526.0942 eV



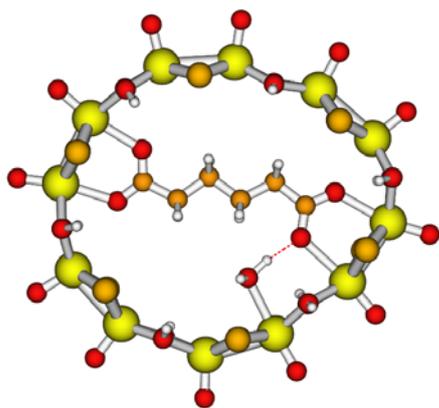
Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	6.565597	0.053557	0.026212
Mo	0.198067	5.560235	0.007811
Mo	-0.198067	-5.560235	0.007811
Mo	2.987826	5.035511	0.012418
Mo	-2.987826	-5.035511	0.012418
Mo	5.526637	2.671035	0.023157
Mo	-5.526637	-2.671035	0.023157
Mo	-6.565597	-0.053557	0.026212
Mo	5.502047	-3.158923	0.018302
Mo	-5.502047	3.158923	0.018302
Mo	3.181516	-4.786154	0.011033
Mo	-3.181516	4.786154	0.011033
S	1.505454	4.924812	1.836946
S	5.937492	1.327627	1.908109
S	4.095922	-3.667419	1.845259
S	1.509953	4.913657	-1.814802
S	5.943362	1.325390	-1.858509
S	4.097618	-3.653874	-1.813780
S	-1.505454	-4.924812	1.836946
S	-5.937492	-1.327627	1.908109
S	-4.095922	3.667419	1.845259
S	-1.509953	-4.913657	-1.814802
S	-5.943362	-1.325390	-1.858509
S	-4.097618	3.653874	-1.813780
O	0.120170	7.258635	0.003411
O	3.652931	6.599169	0.009894
O	6.877202	3.717988	0.025044
O	8.271907	0.183434	0.028754
O	6.686755	-4.376290	0.015293
O	3.828504	-6.358949	0.005419
O	-0.120170	-7.258635	0.003411
O	-3.652931	-6.599169	0.009894
O	-6.877202	-3.717988	0.025044
O	-8.271907	-0.183434	0.028754
O	-6.686755	4.376290	0.015293
O	-3.828504	6.358949	0.005419
O	4.239158	3.899668	1.241324
H	3.812704	3.424301	1.977145
O	6.381203	-1.709672	1.260524
H	5.840422	-1.502937	2.045421
O	-1.418477	4.877320	1.175353

Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	6.486747	-0.003053	0.006324
Mo	0.123042	5.593427	0.023858
Mo	-0.123042	-5.593427	0.023858
Mo	2.904815	5.029531	0.003130
Mo	-2.904815	-5.029531	0.003130
Mo	5.404963	2.604419	0.001706
Mo	-5.404963	-2.604419	0.001706
Mo	-6.486747	0.003053	0.006324
Mo	5.584451	-3.274777	0.023392
Mo	-5.584451	3.274777	0.023392
Mo	3.253246	-4.897174	0.036633
Mo	-3.253246	4.897174	0.036633
S	1.447845	4.944731	1.834578
S	5.898782	1.286669	1.889709
S	4.204124	-3.778568	1.852255
S	1.397122	4.830078	-1.769876
S	5.778835	1.229174	-1.860200
S	4.144975	-3.722162	-1.763946
S	-1.447845	-4.944731	1.834578
S	-5.898782	-1.286669	1.889709
S	-4.204124	3.778568	1.852255
S	-1.397122	-4.830078	-1.769876
S	-5.778835	-1.229174	-1.860200
S	-4.144975	3.722162	-1.763946
O	0.098000	7.302379	-0.025681
O	3.571096	6.604243	-0.053332
O	6.799910	3.618502	-0.082245
O	8.200371	0.218258	-0.069344
O	6.792061	-4.485348	0.001386
O	3.901855	-6.478985	-0.004881
O	-0.098000	-7.302379	-0.025681
O	-3.571096	-6.604243	-0.053332
O	-6.799910	-3.618502	-0.082245
O	-8.200371	-0.218258	-0.069344
O	-6.792061	4.485348	0.001386
O	-3.901855	6.478985	-0.004881
O	4.188523	3.891812	1.206331
H	3.872225	3.577970	2.076317
O	6.442141	-1.771785	1.227868
H	6.013139	-1.645506	2.097981
O	-1.490111	4.915468	1.189088

H	-1.347557	4.591149	2.102821
O	4.245538	3.896216	-1.206363
H	3.823388	3.418434	-1.943021
O	6.383560	-1.704245	-1.214383
H	5.847440	-1.494011	-2.001506
O	-1.417489	4.867280	-1.154612
H	-1.348669	4.585448	-2.083562
O	-4.239158	-3.899668	1.241324
H	-3.812704	-3.424301	1.977145
O	-6.381203	1.709672	1.260524
H	-5.840422	1.502937	2.045421
O	1.418477	-4.877320	1.175353
H	1.347557	-4.591149	2.102821
O	-4.245538	-3.896216	-1.206363
H	-3.823388	-3.418434	-1.943021
O	-6.383560	1.704245	-1.214383
H	-5.847440	1.494011	-2.001506
O	1.417489	-4.867280	-1.154612
H	1.348669	-4.585448	-2.083562
C	3.271244	0.206127	0.026852
C	1.900925	-0.478229	0.029116
H	1.896331	-1.147624	0.905359
H	1.896780	-1.152571	-0.843395
C	0.653228	0.409076	0.026337
H	0.676544	1.075203	0.903669
H	0.677917	1.073208	-0.852438
C	-0.653228	-0.409076	0.026337
H	-0.676544	-1.075203	0.903669
H	-0.677917	-1.073208	-0.852438
C	-1.900925	0.478229	0.029116
H	-1.896331	1.147624	0.905359
H	-1.896780	1.152571	-0.843395
C	-3.271244	-0.206127	0.026852
O	3.359903	1.471461	0.022880
O	4.276257	-0.596178	0.029031
O	-3.359903	-1.471461	0.022880
O	-4.276257	0.596178	0.029031

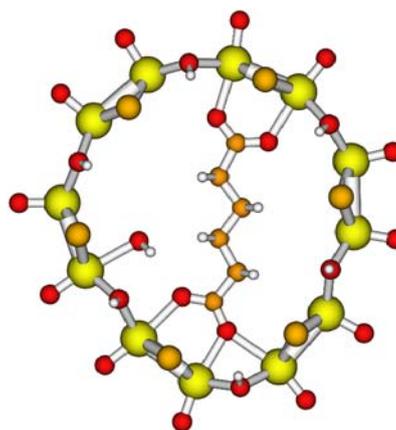
H	-1.469352	4.845833	2.164444
O	4.144866	3.847730	-1.199859
H	3.786562	3.489847	-2.035284
O	6.407710	-1.778241	-1.204346
H	5.949814	-1.655111	-2.059818
O	-1.496203	4.904924	-1.109013
H	-1.469207	4.765564	-2.076441
O	-4.188523	-3.891812	1.206331
H	-3.872225	-3.577970	2.076317
O	-6.442141	1.771785	1.227868
H	-6.013139	1.645506	2.097981
O	1.490111	-4.915468	1.189088
H	1.469352	-4.845833	2.164444
O	-4.144866	-3.847730	-1.199859
H	-3.786562	-3.489847	-2.035284
O	-6.407710	1.778241	-1.204346
H	-5.949814	1.655111	-2.059818
O	1.496203	-4.904924	-1.109013
H	1.469207	-4.765564	-2.076441
C	3.251095	0.126477	0.067543
C	1.878267	-0.540685	0.066605
H	1.853553	-1.207621	0.946741
H	1.858940	-1.208738	-0.813178
C	0.662582	0.391456	0.062457
H	0.703129	1.053842	0.944056
H	0.705575	1.050127	-0.821879
C	-0.662582	-0.391456	0.062457
H	-0.703129	-1.053842	0.944056
H	-0.705575	-1.050127	-0.821879
C	-1.878267	0.540685	0.066605
H	-1.853553	1.207621	0.946741
H	-1.858940	1.208738	-0.813178
C	-3.251095	-0.126477	0.067543
O	3.342014	1.396581	0.063690
O	4.263382	-0.670084	0.068076
O	-3.342014	-1.396581	0.063690
O	-4.263382	0.670084	0.068076

Adipate ave H₂O
(Adipate, H₂O)²⁻@[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
(non symétrie)
81 atomes; E_g: -533.6925 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	4.890292	-3.080003	0.000000
Mo	6.603419	-0.801487	0.000000
Mo	5.995610	2.505691	0.000000
Mo	3.840809	4.383855	0.000000
Mo	0.540413	5.484035	0.000000
Mo	-2.311006	5.399631	0.000000
Mo	-5.122384	3.347983	0.000000

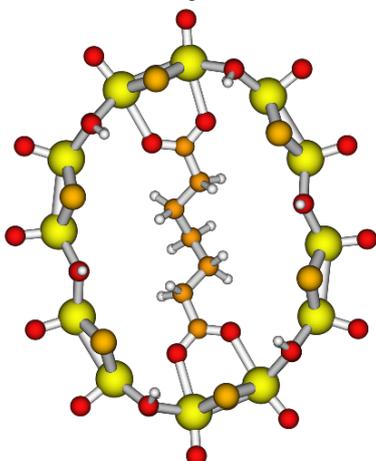
Adipate avec H₂O
(Adipate, H₂O)²⁻@[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
(symétrie C₂)
81 atomes; E_g: -540.1725 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	4.853823	-3.070334	0.000000
Mo	6.556863	-0.778588	0.000000
Mo	5.983758	2.521968	0.000000
Mo	3.840267	4.407360	0.000000
Mo	0.574073	5.501746	0.000000
Mo	-2.273676	5.411656	0.000000
Mo	-5.050025	3.311342	0.000000

Mo	-6.248363	0.744737	0.000000	Mo	-6.191139	0.710571	0.000000
Mo	-5.723922	-2.682332	0.000000	Mo	-5.741110	-2.724170	0.000000
Mo	-3.854842	-4.830770	0.000000	Mo	-3.885019	-4.878929	0.000000
Mo	-0.576689	-6.142042	0.000000	Mo	-0.601607	-6.149095	0.000000
Mo	2.153385	-5.258868	0.000000	Mo	2.112672	-5.202300	0.000000
S	5.671382	-1.890411	-1.872161	S	5.631313	-1.866917	-1.870713
S	5.671382	-1.890411	1.872161	S	5.631313	-1.866917	1.870713
S	4.685216	3.212746	-1.836591	S	4.674757	3.211515	-1.824539
S	4.685216	3.212746	1.836591	S	4.674757	3.211515	1.824539
S	-0.856226	5.042897	-1.820941	S	-0.828368	5.016922	-1.800974
S	-0.856226	5.042897	1.820941	S	-0.828368	5.016922	1.800974
S	-5.604870	2.014809	1.879723	S	-5.542849	1.978304	1.878119
S	-5.604870	2.014809	-1.879723	S	-5.542849	1.978304	-1.878119
S	-4.443211	-3.478450	-1.815802	S	-4.432894	-3.481326	-1.792248
S	-4.443211	-3.478450	1.815802	S	-4.432894	-3.481326	1.792248
S	0.730944	-5.569084	1.857210	S	0.684178	-5.504165	1.842562
S	0.730944	-5.569084	-1.857210	S	0.684178	-5.504165	-1.842562
O	5.897474	-4.461577	0.000000	O	5.915146	-4.427225	0.000000
O	8.224217	-1.344424	0.000000	O	8.188995	-1.342322	0.000000
O	7.312598	3.580300	0.000000	O	7.313229	3.602342	0.000000
O	4.598552	5.905947	0.000000	O	4.636178	5.920078	0.000000
O	0.860882	7.153151	0.000000	O	0.863338	7.185624	0.000000
O	-2.686496	7.055786	0.000000	O	-2.644541	7.080556	0.000000
O	-6.430862	4.448476	0.000000	O	-6.394384	4.396308	0.000000
O	-7.953510	0.912199	0.000000	O	-7.905095	0.949574	0.000000
O	-7.169171	-3.573266	0.000000	O	-7.187210	-3.635093	0.000000
O	-4.903015	-6.169005	0.000000	O	-4.979385	-6.191237	0.000000
O	-0.650509	-7.841133	0.000000	O	-0.591830	-7.859380	0.000000
O	3.124186	-6.660020	0.000000	O	3.084082	-6.620397	0.000000
O	3.271172	-3.889637	1.195972	O	3.267173	-3.870479	1.186659
H	3.459557	-4.127802	2.121555	H	3.418657	-4.071976	2.131333
O	3.271172	-3.889637	-1.195972	O	3.267173	-3.870479	-1.186659
H	3.459557	-4.127802	-2.121555	H	3.418657	-4.071976	-2.131333
O	6.784589	0.966706	1.229900	O	6.801943	0.980200	1.219059
H	6.260049	0.843274	2.044229	H	6.367582	0.893619	2.091383
O	6.784589	0.966706	-1.229900	O	6.801943	0.980200	-1.219059
H	6.260049	0.843274	-2.044229	H	6.367582	0.893619	-2.091383
O	2.066620	4.577746	-1.152865	O	2.079848	4.585233	-1.144979
H	2.020628	4.431574	-2.114732	H	2.064931	4.541355	-2.122176
O	2.066620	4.577746	1.152865	O	2.079848	4.585233	1.144979
H	2.020628	4.431574	2.114732	H	2.064931	4.541355	2.122176
O	-3.770760	4.531506	-1.224566	O	-3.745179	4.527394	-1.206066
H	-3.429575	4.034090	-1.991019	H	-3.455618	4.149443	-2.059910
O	-3.770760	4.531506	1.224566	O	-3.745179	4.527394	1.206066
H	-3.429575	4.034090	1.991019	H	-3.455618	4.149443	2.059910
O	-6.163117	-1.045241	-1.232504	O	-6.200720	-1.075088	-1.215603
H	-5.555667	-0.928503	-1.986797	H	-5.719588	-1.009715	-2.064339
O	-6.163117	-1.045241	1.232504	O	-6.200720	-1.075088	1.215603
H	-5.555667	-0.928503	1.986797	H	-5.719588	-1.009715	2.064339
O	-2.192889	-5.417069	-1.176249	O	-2.236962	-5.476707	-1.164389
H	-2.002379	-5.003458	-2.038957	H	-2.094538	-5.138701	-2.071346
O	-2.192889	-5.417069	1.176249	O	-2.236962	-5.476707	1.164389
H	-2.002379	-5.003458	2.038957	H	-2.094538	-5.138701	2.071346
O	3.170892	-1.376564	0.000000	O	3.178307	-1.345949	0.000000
O	4.538320	0.411090	0.000000	O	4.549362	0.434223	0.000000
O	-3.065917	2.133088	0.000000	O	-3.054206	2.096950	0.000000
O	-4.020745	0.073015	0.000000	O	-4.007461	0.039776	0.000000
O	0.984028	-3.097118	0.000000	O	0.940696	-3.070695	0.000000
H	1.477254	-2.692150	0.746559	H	1.373753	-2.617891	0.755349
H	1.477254	-2.692150	-0.746559	H	1.373753	-2.617891	-0.755349
C	3.370620	-0.122407	0.000000	C	3.371674	-0.091531	0.000000
C	2.176833	0.830663	0.000000	C	2.180440	0.855076	0.000000
H	2.290942	1.487908	-0.880810	H	2.286387	1.508400	-0.884400
H	2.290942	1.487908	0.880810	H	2.286387	1.508400	0.884400
C	0.824360	0.129399	0.000000	C	0.838548	0.133184	0.000000
H	0.767458	-0.535236	0.878100	H	0.789947	-0.524300	0.883523
H	0.767458	-0.535236	-0.878100	H	0.789947	-0.524300	-0.883523
C	-0.407102	1.039431	0.000000	C	-0.400725	1.031401	0.000000
H	-0.407405	1.701788	0.882951	H	-0.406050	1.688958	0.885962
H	-0.407405	1.701788	-0.882951	H	-0.406050	1.688958	-0.885962
C	-1.660070	0.163565	0.000000	C	-1.640460	0.136877	0.000000
H	-1.655818	-0.511118	0.874119	H	-1.629286	-0.532455	0.878006
H	-1.655818	-0.511118	-0.874119	H	-1.629286	-0.532455	-0.878006
C	-3.013096	0.861298	0.000000	C	-2.991327	0.822669	0.000000

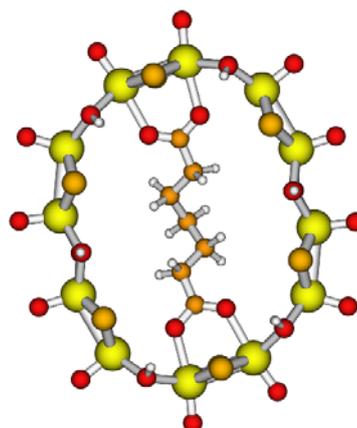
Pimélate
 $(\text{Pimelate})^{2-} @ [\text{Mo}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_{12}(\text{OH})_{12}]$
 (Symétrie C_2)
 81 atomes; E_g : -535.697 eV



Atomes coordonnées
 X Y Z

Mo	6.873261	0.089844	0.060754
Mo	0.258710	5.174629	-0.018564
Mo	-0.258710	-5.174629	-0.018564
Mo	3.090194	4.882904	0.011205
Mo	-3.090194	-4.882904	0.011205
Mo	5.805099	2.712966	0.047732
Mo	-5.805099	-2.712966	0.047732
Mo	-6.873261	-0.089844	0.060754
Mo	5.554700	-3.003591	0.021010
Mo	-5.554700	3.003591	0.021010
Mo	3.109724	-4.457656	-0.013617
Mo	-3.109724	4.457656	-0.013617
S	1.599188	4.621668	1.814209
S	6.224174	1.368362	1.933731
S	4.099273	-3.427333	1.832239
S	1.637692	4.636657	-1.829034
S	6.281558	1.370989	-1.826769
S	4.142609	-3.416199	-1.832145
S	-1.599188	-4.621668	1.814209
S	-6.224174	-1.368362	1.933731
S	-4.099273	3.427333	1.832239
S	-1.637692	-4.636657	-1.829034
S	-6.281558	-1.370989	-1.826769
S	-4.142609	3.416199	-1.832145
O	0.068356	6.863787	-0.012164
O	3.591090	6.505702	0.021946
O	7.129845	3.794409	0.065517
O	8.579554	0.204201	0.085969
O	6.630269	-4.319229	0.029191
O	3.623441	-6.079150	-0.010772
O	-0.068356	-6.863787	-0.012164
O	-3.591090	-6.505702	0.021946
O	-7.129845	-3.794409	0.065517
O	-8.579554	-0.204201	0.085969
O	-6.630269	4.319229	0.029191
O	-3.623441	6.079150	-0.010772
O	4.457624	3.896345	1.254787
H	4.067244	3.390458	1.991079
O	6.608284	-1.670289	1.280070
H	6.100254	-1.430616	2.077835
O	-1.323074	4.370158	1.126399
H	-1.299121	4.252692	2.092149
O	4.497975	3.911299	-1.197777
H	4.136522	3.417251	-1.956108
O	6.642385	-1.655406	-1.188463

Pimélate
 $(\text{Pimelate})^{2-} @ [\text{Mo}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_{12}(\text{OH})_{12}]$
 (symétrie C_2)
 81 atomes; E_S : -542.107 eV



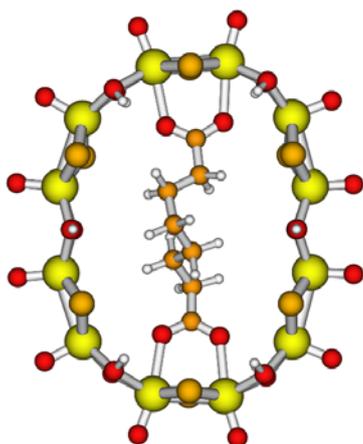
Atomes coordonnées
 X Y Z

Mo	6.719927	0.077346	0.041082
Mo	0.242811	5.246194	0.008599
Mo	-0.242811	-5.246194	0.008599
Mo	3.076763	4.998378	0.002856
Mo	-3.076763	-4.998378	0.002856
Mo	5.712052	2.724284	0.017495
Mo	-5.712052	-2.724284	0.017495
Mo	-6.719927	-0.077346	0.041082
Mo	5.530664	-3.085985	0.041250
Mo	-5.530664	3.085985	0.041250
Mo	3.067195	-4.508669	0.023244
Mo	-3.067195	4.508669	0.023244
S	1.617943	4.671088	1.802168
S	6.152528	1.395200	1.910512
S	4.072777	-3.448704	1.843125
S	1.610741	4.708136	-1.798822
S	6.099362	1.339272	-1.835919
S	4.099587	-3.450964	-1.779205
S	-1.617943	-4.671088	1.802168
S	-6.152528	-1.395200	1.910512
S	-4.072777	3.448704	1.843125
S	-1.610741	-4.708136	-1.798822
S	-6.099362	-1.339272	-1.835919
S	-4.099587	3.450964	-1.779205
O	0.025110	6.941858	0.030160
O	3.553091	6.640941	0.019708
O	7.118758	3.723239	-0.050321
O	8.441343	0.220645	-0.003825
O	6.615558	-4.407670	0.054597
O	3.584513	-6.138027	0.035914
O	-0.025110	-6.941858	0.030160
O	-3.553091	-6.640941	0.019708
O	-7.118758	-3.723239	-0.050321
O	-8.441343	-0.220645	-0.003825
O	-6.615558	4.407670	0.054597
O	-3.584513	6.138027	0.035914
O	4.482475	4.006835	1.210757
H	4.176717	3.660196	2.072346
O	6.543632	-1.683299	1.259297
H	6.121662	-1.515861	2.125996
O	-1.291251	4.364108	1.151767
H	-1.293105	4.408789	2.129631
O	4.466577	3.988361	-1.198555
H	4.138785	3.612436	-2.039257
O	6.550859	-1.694193	-1.171170

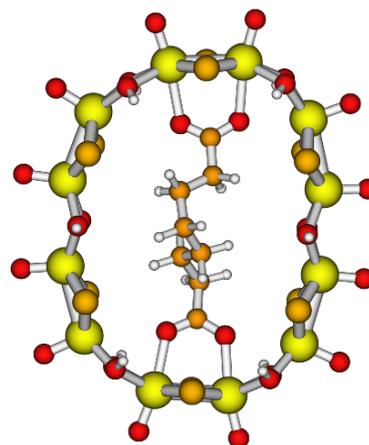
H	6.162867	-1.404785	-2.000151
O	-1.328144	4.390301	-1.178485
H	-1.310234	4.297847	-2.146893
O	-4.457624	-3.896345	1.254787
H	-4.067244	-3.390458	1.991079
O	-6.608284	1.670289	1.280070
H	-6.100254	1.430616	2.077835
O	1.323074	-4.370158	1.126399
H	1.299121	-4.252692	2.092149
O	-4.497975	-3.911299	-1.197777
H	-4.136522	-3.417251	-1.956108
O	-6.642385	1.655406	-1.188463
H	-6.162867	1.404785	-2.000151
O	1.328144	-4.390301	-1.178485
H	1.310234	-4.297847	-2.146893
O	3.708564	1.527860	-0.008458
O	4.560757	-0.558896	0.036821
O	-3.708564	-1.527860	-0.008458
O	-4.560757	0.558896	0.036821
C	3.579886	0.266816	-0.049504
C	2.192262	-0.329074	-0.243936
H	1.909872	-0.818814	0.702257
H	2.313947	-1.146965	-0.972055
C	1.128866	0.664737	-0.733112
H	1.631026	1.408095	-1.367393
H	0.720006	1.235019	0.115367
C	-3.579886	-0.266816	-0.049504
C	-2.192262	0.329074	-0.243936
H	-1.909872	0.818814	0.702257
H	-2.313947	1.146965	-0.972055
C	-1.128866	-0.664737	-0.733112
H	-1.631026	-1.408095	-1.367393
H	-0.720006	-1.235019	0.115367
C	0.000000	0.000000	-1.538131
H	-0.455804	0.752325	-2.203258
H	0.455804	-0.752325	-2.203258

H	6.135407	-1.529358	-2.041387
O	-1.308919	4.409091	-1.139885
H	-1.318915	4.462129	-2.116899
O	-4.482475	-4.006835	1.210757
H	-4.176717	-3.660196	2.072346
O	-6.543632	1.683299	1.259297
H	-6.121662	1.515861	2.125996
O	1.291251	-4.364108	1.151767
H	1.293105	-4.408789	2.129631
O	-4.466577	-3.988361	-1.198555
H	-4.138785	-3.612436	-2.039257
O	-6.550859	1.694193	-1.171170
H	-6.135407	1.529358	-2.041387
O	1.308919	-4.409091	-1.139885
H	1.318915	-4.462129	-2.116899
O	3.634630	1.590796	0.018899
O	4.461342	-0.510452	0.055945
O	-3.634630	-1.590796	0.018899
O	-4.461342	0.510452	0.055945
C	3.487318	0.327438	-0.038938
C	2.095874	-0.252553	-0.256114
H	1.740776	-0.623975	0.721810
H	2.230136	-1.144007	-0.892596
C	1.092908	0.719234	-0.905454
H	1.648301	1.388228	-1.581773
H	0.644915	1.372691	-0.137502
C	-3.487318	-0.327438	-0.038938
C	-2.095874	0.252553	-0.256114
H	-1.740776	0.623975	0.721810
H	-2.230136	1.144007	-0.892596
C	-1.092908	-0.719234	-0.905454
H	-1.648301	-1.388228	-1.581773
H	-0.644915	-1.372691	-0.137502
C	0.000000	0.000000	-1.716258
H	-0.492212	0.733339	-2.380085
H	0.492212	-0.733339	-2.380085

Subérate
 (Suberate)²⁻@[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
 (Symétrie C₁)
 84 atomes; E_g: -551.8864 eV



Subérate
 (Suberate)²⁻@[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
 (symétrie C₁)
 84 atomes; E_s: -558.2188 eV



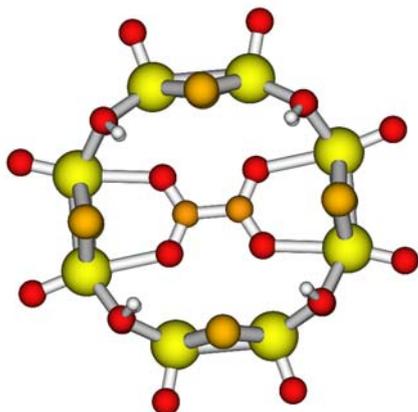
Atomes coordonnées				Atomes coordonnées			
	X	Y	Z		X	Y	Z
Mo	4.817177	1.715143	-0.015545	Mo	4.836312	1.698470	-0.005710
Mo	-4.960615	-1.735746	-0.006467	Mo	-4.995615	-1.721806	-0.025693
Mo	-5.003531	1.707672	-0.023409	Mo	-5.048301	1.674113	-0.033683
Mo	4.824981	-1.699507	-0.022133	Mo	4.826344	-1.662896	-0.040114
Mo	4.090661	4.468177	-0.004834	Mo	4.143679	4.454974	0.017122
Mo	-4.096937	-4.448386	0.000179	Mo	-4.158362	-4.439811	-0.002791
Mo	-4.116220	4.417458	-0.015084	Mo	-4.161802	4.386268	-0.010560
Mo	4.106768	-4.454659	-0.024663	Mo	4.139710	-4.415424	-0.053594
Mo	1.520653	6.657974	0.000947	Mo	1.536286	6.592488	0.000202
Mo	-1.355864	-6.539514	0.019382	Mo	-1.356360	-6.457169	0.037742
Mo	-1.310462	6.462780	0.021450	Mo	-1.297585	6.366870	0.012631
Mo	1.481392	-6.625740	0.008682	Mo	1.483188	-6.551594	0.021052
O	6.514473	1.794775	-0.075438	O	6.544335	1.776530	-0.055216
O	-6.652268	-1.903788	-0.013451	O	-6.694957	-1.899296	-0.042224
O	6.523486	-1.772515	-0.002141	O	6.532898	-1.758452	-0.032611
O	-6.694862	1.852101	-0.116346	O	-6.749381	1.822259	-0.094747
O	5.655776	5.126290	-0.066233	O	5.724627	5.104440	-0.028850
O	-5.599842	-5.238303	0.022756	O	-5.680685	-5.215527	0.026659
O	5.661816	-5.135935	0.011665	O	5.717163	-5.071968	-0.028579
O	-5.585237	5.265665	-0.104339	O	-5.637194	5.248737	-0.069157
O	1.946954	8.314267	-0.043256	O	1.931017	8.274326	-0.051693
O	-1.929756	-8.149351	0.092504	O	-1.906928	-8.092330	0.154333
O	1.967191	-8.264884	0.071648	O	1.955572	-8.211175	0.129479
O	-1.935450	8.054570	-0.005173	O	-1.909605	7.980190	-0.034985
O	4.310348	0.010234	1.139504	O	4.278084	0.013493	1.127702
H	4.284900	0.009027	2.112126	H	4.351364	0.009071	2.103600
O	4.275085	0.000311	-1.162319	O	4.256149	0.023190	-1.165420
H	4.234909	0.000611	-2.134667	H	4.325589	0.034803	-2.141689
O	-4.577783	0.003415	1.157219	O	-4.580900	-0.010267	1.134508
H	-4.501942	0.014948	2.127018	H	-4.624852	0.001269	2.111731
O	-4.492811	-0.018375	-1.148845	O	-4.477880	-0.021148	-1.153474
H	-4.343951	-0.021887	-2.110427	H	-4.504710	-0.015028	-2.132334
O	3.077580	5.846017	-1.244928	O	3.147519	5.859092	-1.205701
H	2.676880	5.425070	-2.023342	H	2.853075	5.514436	-2.072494
O	3.137348	5.902497	1.230210	O	3.178238	5.909687	1.225356
H	2.766651	5.513938	2.040354	H	2.882599	5.581322	2.098179
O	-2.943612	-5.716949	-1.217387	O	-2.981794	-5.729227	-1.191443
H	-2.564120	-5.271167	-1.997151	H	-2.690368	-5.357574	-2.047927
O	-2.880316	-5.616729	1.238437	O	-2.910655	-5.585089	1.227706
H	-2.493016	-5.139693	1.995686	H	-2.623658	-5.167290	2.063983
O	3.084534	-5.853193	-1.236749	O	3.107449	-5.845620	-1.229478
H	2.703689	-5.449475	-2.038523	H	2.804430	-5.517819	-2.099859
O	3.025429	-5.753151	1.224716	O	3.063219	-5.716444	1.184106
H	2.633946	-5.311169	2.000857	H	2.773565	-5.343299	2.040509
O	-2.809563	5.527765	-1.213125	O	-2.824140	5.479809	-1.195581
H	-2.419973	5.046681	-1.966088	H	-2.545176	5.089324	-2.047328
O	-2.894190	5.581626	1.232579	O	-2.889708	5.534721	1.210348
H	-2.538873	5.104196	2.004576	H	-2.620981	5.127593	2.057821
S	0.118432	6.524054	1.896915	S	0.131520	6.465557	1.883080
O	0.093412	6.428731	-1.860399	S	0.118892	6.336895	-1.861572
S	0.072579	-6.415490	1.883169	S	0.082233	-6.289516	1.890283
S	0.052735	-6.589540	-1.872326	S	0.055225	-6.581750	-1.845815
S	4.147869	2.982403	1.835359	S	4.151102	2.965693	1.833668
S	4.005913	2.956461	-1.817104	S	4.036508	2.963508	-1.791990
S	-4.144436	-2.940321	1.816779	S	-4.167489	-2.923062	1.785934
S	-4.149821	-2.960830	-1.827657	S	-4.153274	-2.961092	-1.818259
S	4.056301	-2.948726	1.790922	S	4.060592	-2.927816	1.757709
S	4.115483	-2.966738	-1.858764	S	4.084687	-2.923486	-1.863826
S	-4.315332	2.960178	1.826635	S	-4.294986	2.905074	1.793771
S	-4.107685	2.900844	-1.816670	S	-4.174191	2.893458	-1.815896
O	1.409245	4.272852	0.089524	O	1.461661	4.257010	0.100498
O	-0.991746	-4.177011	-0.161000	O	-0.989320	-4.167125	-0.197184
O	1.263893	-4.250611	-0.181353	O	1.266728	-4.233126	-0.217736
O	-0.837616	4.103142	0.180852	O	-0.784467	4.066376	0.170054
C	0.327851	3.610754	0.290287	C	0.383054	3.579530	0.303634
C	0.150490	-3.653232	-0.375791	C	0.150761	-3.628436	-0.402201
C	-0.522586	0.191675	2.020996	C	-0.463246	0.189712	2.091151
H	-1.487808	-0.207680	2.374517	H	-1.429904	-0.193317	2.464257
H	0.085313	0.375749	2.923285	H	0.169500	0.357776	2.981231
C	0.484274	2.161451	0.719786	C	0.542602	2.138986	0.755763
H	0.846674	1.600519	-0.157823	H	0.868398	1.558637	-0.126435
H	1.315779	2.137863	1.442636	H	1.391930	2.121472	1.460427

C	-0.557228	-1.204603	-0.137245
H	-0.675662	-0.295170	-0.746739
H	-1.571759	-1.571359	0.086881
C	0.177497	-2.256032	-0.974459
H	1.222675	-1.964635	-1.143622
H	-0.308683	-2.346243	-1.959241
C	0.177353	-0.873428	1.166045
H	1.200916	-0.539189	0.925452
H	0.296447	-1.794078	1.760832
C	-0.777134	1.528744	1.308769
H	-1.232849	2.233331	2.019240
H	-1.525059	1.399739	0.512327

C	-0.551018	-1.180352	-0.094219
H	-0.663689	-0.258264	-0.688573
H	-1.569336	-1.543021	0.131351
C	0.173147	-2.216284	-0.966126
H	1.219622	-1.921067	-1.133786
H	-0.318118	-2.279848	-1.952491
C	0.202091	-0.881394	1.210538
H	1.232150	-0.565720	0.961057
H	0.307286	-1.812243	1.797445
C	-0.714990	1.536537	1.390863
H	-1.124304	2.249437	2.124698
H	-1.494243	1.425115	0.619698

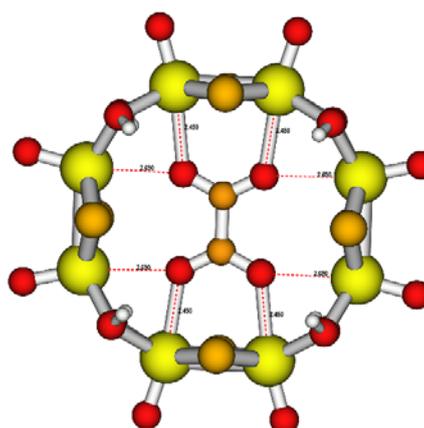
Annexe 3

Oxalate
 $(\text{oxalate})^{2-} @ [\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8]$
 (Symétrie D_{2h})
 46 atomes; E_g : -319.5343 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	-3.821071	0.000000	-1.422664
Mo	3.821071	0.000000	1.422664
Mo	1.424553	0.000000	-3.813042
Mo	-1.424553	0.000000	3.813042
Mo	-3.821071	0.000000	1.422664
Mo	3.821071	0.000000	-1.422664
Mo	-1.424553	0.000000	-3.813042
Mo	1.424553	0.000000	3.813042
S	-3.712660	1.876598	0.000000
S	3.712660	-1.876598	0.000000
S	-3.712660	-1.876598	0.000000
S	3.712660	1.876598	0.000000
S	0.000000	-1.856062	-3.586122
S	0.000000	1.856062	3.586122
S	0.000000	1.856062	-3.586122
S	0.000000	-1.856062	3.586122
O	-5.450976	0.000000	-1.940239
O	5.450976	0.000000	1.940239
O	-5.450976	0.000000	1.940239
O	5.450976	0.000000	-1.940239
O	1.862558	0.000000	-5.460075
O	-1.862558	0.000000	5.460075
O	-1.862558	0.000000	-5.460075
O	1.862558	0.000000	5.460075
O	2.927557	-1.224591	-2.939081
H	2.534970	-2.021728	-2.534453
O	-2.927557	1.224591	2.939081
H	-2.534970	2.021728	2.534453
O	2.927557	1.224591	-2.939081
H	2.534970	2.021728	-2.534453
O	-2.927557	-1.224591	2.939081
H	-2.534970	-2.021728	2.534453
O	-2.927557	-1.224591	-2.939081
H	-2.534970	2.021728	-2.534453
O	2.927557	1.224591	2.939081
H	2.534970	2.021728	2.534453

Oxalate
 $(\text{oxalate})^{2-} @ [\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8]$
 (Symétrie D_{2h})
 46 atomes; E_g : -325.475 eV

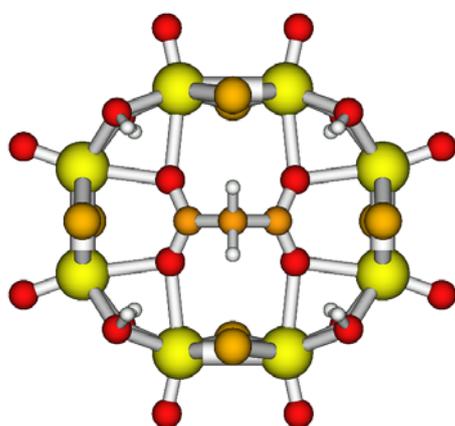


Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	-3.800435	0.000000	-1.421307
Mo	3.800435	0.000000	1.421307
Mo	1.421555	0.000000	-3.812190
Mo	-1.421555	0.000000	3.812190
Mo	-3.800435	0.000000	1.421307
Mo	3.800435	0.000000	-1.421307
Mo	-1.421555	0.000000	-3.812190
Mo	1.421555	0.000000	3.812190
S	-3.676389	1.867713	0.000000
S	3.676389	-1.867713	0.000000
S	-3.676389	-1.867713	0.000000
S	3.676389	1.867713	0.000000
S	0.000000	-1.844029	-3.555184
S	0.000000	1.844029	3.555184
S	0.000000	1.844029	-3.555184
S	0.000000	-1.844029	3.555184
O	-5.449173	0.000000	-1.914874
O	5.449173	0.000000	1.914874
O	-5.449173	0.000000	1.914874
O	5.449173	0.000000	-1.914874
O	1.826350	0.000000	-5.475808
O	-1.826350	0.000000	5.475808
O	-1.826350	0.000000	-5.475808
O	1.826350	0.000000	5.475808
O	2.942568	-1.206766	-2.960279
H	2.625242	-2.076823	-2.643436
O	-2.942568	1.206766	2.960279
H	-2.625242	2.076823	2.643436
O	2.942568	1.206766	-2.960279
H	2.625242	2.076823	-2.643436
O	-2.942568	-1.206766	2.960279
H	-2.625242	-2.076823	2.643436
O	-2.942568	-1.206766	-2.960279
H	-2.625242	2.076823	-2.643436
O	2.942568	1.206766	2.960279
H	2.625242	2.076823	2.643436

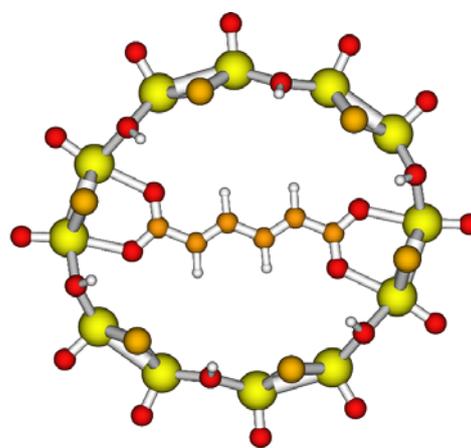
O	-2.927557	1.224591	-2.939081
H	-2.534970	2.021728	-2.534453
O	2.927557	-1.224591	2.939081
H	2.534970	-2.021728	2.534453
O	-1.369145	0.000000	-1.122811
O	1.369145	0.000000	1.122811
O	1.369145	0.000000	-1.122811
O	-1.369145	0.000000	1.122811
C	0.779858	0.000000	0.000000
C	-0.779858	0.000000	0.000000

O	-2.942568	1.206766	-2.960279
H	-2.625242	2.076823	-2.643436
O	2.942568	-1.206766	2.960279
H	2.625242	-2.076823	2.643436
O	-1.368530	0.000000	-1.122956
O	1.368530	0.000000	1.122956
O	1.368530	0.000000	-1.122956
O	-1.368530	0.000000	1.122956
C	0.779195	0.000000	0.000000
C	-0.779195	0.000000	0.000000

Malonate
(Malonate)²⁻@[Mo₈O₈S₈(OH)₈]
(Symétrie C_{2v})
46 atomes; Eg: -335.3118 eV
E_S: -341.2982 eV



Trans-Trans-Muconate
(Muconate)²⁻@[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
(Symétrie C_S)
74 atomes; Eg: -503.7826 eV
E_S: -510.1933 eV

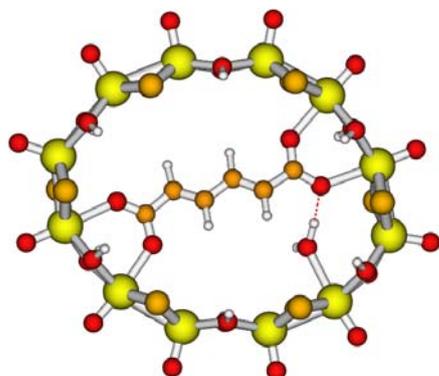


Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	-4.073750	1.446177	-0.046757
Mo	4.073750	-1.446177	-0.046757
Mo	-4.073750	-1.446177	-0.046757
Mo	4.073750	1.446177	-0.046757
Mo	1.450621	3.607284	0.019422
Mo	-1.450621	-3.607284	0.019422
Mo	1.450621	-3.607284	0.019422
Mo	-1.450621	3.607284	0.019422
S	-4.089173	0.000000	1.830839
S	3.950051	0.000000	-1.905634
S	-3.950051	0.000000	-1.905634
S	4.089173	0.000000	1.830839
S	0.000000	3.253005	-1.796104
S	0.000000	-3.435629	1.886677
S	0.000000	3.435629	1.886677
S	0.000000	-3.253005	-1.796104
O	-5.683362	2.021890	-0.102719
O	5.683362	-2.021890	-0.102719
O	-5.683362	-2.021890	-0.102719
O	5.683362	2.021890	-0.102719
O	1.790927	5.274606	-0.049991
O	-1.790927	-5.274606	-0.049991
O	1.790927	-5.274606	-0.049991
O	-1.790927	5.274606	-0.049991
O	3.034802	2.889888	-1.243621
H	2.669051	2.442111	-2.030761
O	-3.146335	-2.967436	1.196998
H	-2.865052	-2.563273	2.039167
O	3.146335	2.967436	1.196998
H	2.865052	2.563273	2.039167

Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	6.393827	0.259888	0.000000
Mo	5.325616	3.528660	0.000000
Mo	3.039547	5.220673	0.000000
Mo	-0.415321	5.869498	0.000000
Mo	-3.138687	5.023590	0.000000
Mo	-5.468068	2.418905	0.000000
Mo	-6.393827	-0.259888	0.000000
Mo	-5.325616	-3.528660	0.000000
Mo	-3.039547	-5.220673	0.000000
Mo	0.415321	-5.869498	0.000000
Mo	3.138687	-5.023590	0.000000
Mo	5.468068	-2.418905	0.000000
O	8.105573	0.226684	0.000000
O	6.539407	4.715659	0.000000
O	3.752905	6.763707	0.000000
O	-0.536088	7.564884	0.000000
O	-3.969199	6.504802	0.000000
O	-6.866565	3.399363	0.000000
O	-8.105573	-0.226684	0.000000
O	-6.539407	-4.715659	0.000000
O	-3.752905	-6.763707	0.000000
O	0.536088	-7.564884	0.000000
O	3.969199	-6.504802	0.000000
O	6.866565	-3.399363	0.000000
O	6.131722	2.031768	-1.227835
H	5.586783	1.825017	-2.010674
O	1.277907	5.384177	-1.174130
H	1.201359	4.999576	-2.066383
O	-4.266711	3.758050	-1.221034
H	-3.810216	3.340930	-1.974431

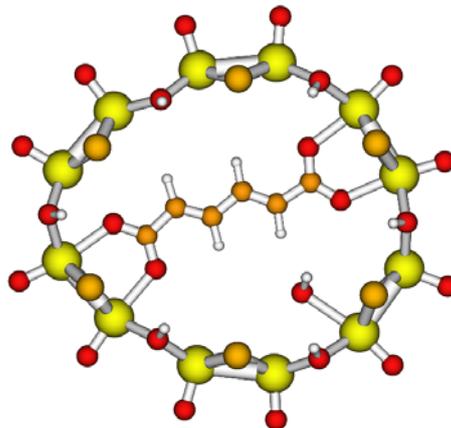
O	-3.034802	-2.889888	-1.243621	O	-6.131722	-2.031768	-1.227835
H	-2.669051	-2.442111	-2.030761	H	-5.586783	-1.825017	-2.010674
O	-3.034802	2.889888	-1.243621	O	-1.277907	-5.384177	-1.174130
H	-2.669051	2.442111	-2.030761	H	-1.201359	-4.999576	-2.066383
O	3.146335	-2.967436	1.196998	O	4.266711	-3.758050	-1.221034
H	2.865052	-2.563273	2.039167	H	3.810216	-3.340930	-1.974431
O	-3.146335	2.967436	1.196998	O	6.131722	2.031768	1.227835
H	-2.865052	2.563273	2.039167	H	5.586783	1.825017	2.010674
O	3.034802	-2.889888	-1.243621	O	1.277907	5.384177	1.174130
H	2.669051	-2.442111	-2.030761	H	1.201359	4.999576	2.066383
O	-1.695860	1.117386	0.117981	O	-4.266711	3.758050	1.221034
O	1.695860	-1.117386	0.117981	H	-3.810216	3.340930	1.974431
O	1.695860	1.117386	0.117981	O	-6.131722	-2.031768	1.227835
O	-1.695860	-1.117386	0.117981	H	-5.586783	-1.825017	2.010674
C	1.207752	0.000000	0.472672	O	-1.277907	-5.384177	1.174130
C	-1.207752	0.000000	0.472672	H	-1.201359	-4.999576	2.066383
C	0.000000	0.000000	1.364159	O	4.266711	-3.758050	1.221034
H	0.000000	-0.915797	1.964189	H	3.810216	-3.340930	1.974431
H	0.000000	0.915797	1.964189	S	5.845144	-1.053578	-1.879107
				S	3.916554	4.049634	-1.818308
				S	-1.646999	5.078117	-1.819403
				S	-5.845144	1.053578	-1.879107
				S	-3.916554	-4.049634	-1.818308
				S	1.646999	-5.078117	-1.819403
				S	5.845144	-1.053578	1.879107
				S	3.916554	4.049634	1.818308
				S	-1.646999	5.078117	1.819403
				S	-5.845144	1.053578	1.879107
				S	-3.916554	-4.049634	1.818308
				S	1.646999	-5.078117	1.819403
				C	3.162777	-0.109397	0.000000
				C	-3.162777	0.109397	0.000000
				C	-1.790347	-0.457119	0.000000
				C	1.790347	0.457119	0.000000
				C	0.661637	-0.286288	0.000000
				C	-0.661637	0.286288	0.000000
				H	-1.737827	-1.549434	0.000000
				H	1.737827	1.549434	0.000000
				H	-0.758979	1.377188	0.000000
				H	0.758979	-1.377188	0.000000
				O	4.106154	0.763183	0.000000
				O	3.323508	-1.375434	0.000000
				O	-3.323508	1.375434	0.000000
				O	-4.106154	-0.763183	0.000000

Trans-Trans-Muconate
 (Muconate,H₂O)²⁻@[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
 (Symétrie C₁, non contrainte)
 77 atomes; Eg: -517.9760 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	6.230490	1.207868	-0.027064
Mo	4.189556	4.060433	0.042390
Mo	1.699275	5.482516	0.051228
Mo	-1.819203	5.400399	0.013410
Mo	-4.455379	4.308822	-0.031439
Mo	-6.672665	1.549364	-0.032712
Mo	-6.392601	-1.292358	-0.042923
Mo	-4.120141	-3.950628	0.010779
Mo	-1.638946	-5.383809	0.054404
Mo	1.888190	-5.484659	0.016965
Mo	4.518965	-4.337180	-0.026047
Mo	6.724653	-1.631329	-0.052671
O	7.799520	1.867075	-0.083728
O	5.341968	5.318138	0.042135
O	2.004216	7.157310	0.037496
O	-2.161081	7.063138	-0.031898
O	-5.384599	5.729373	-0.064673
O	-8.285544	2.094004	0.034358
O	-7.959064	-1.971161	0.014525
O	-5.233665	-5.241449	0.078609
O	-2.034025	-7.037951	0.130971
O	2.176391	-7.157867	0.079371
O	5.443757	-5.761447	0.037775
O	8.403154	-1.910829	-0.084038
O	5.258321	2.696839	-1.219532
H	4.738109	2.349232	-1.966553
O	-0.062667	5.102304	-1.100902
H	-0.031184	4.867338	-2.046386
O	-5.538248	2.942345	-1.215959
H	-5.196836	2.599683	-2.063711
O	-5.393748	-2.732528	-1.264619
H	-4.926819	-2.317946	-2.013310
O	0.135649	-5.220168	-1.129306
H	0.123492	-4.984677	-2.074706
O	5.910680	-3.218000	-1.236716
H	5.568276	-2.899176	-2.092719
O	5.308319	2.671329	1.239254
H	4.848845	2.313119	2.020105
O	-0.094071	5.234708	1.211734
H	-0.080990	4.891869	2.123885
O	-5.519727	2.940007	1.141305
H	-5.157180	2.597439	1.980337
O	-5.325009	-2.635782	1.213465

Trans-Trans-Muconate
 (Muconate,H₂O)²⁻@[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
 (symétrie C₁, non contrainte)
 77 atomes; Eg: -517.859 eV
 Es: -524.4175 eV

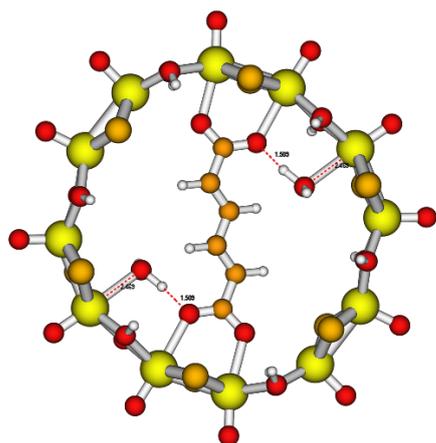


Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	4.507919	4.018167	0.000000
Mo	5.978814	1.588305	0.000000
Mo	6.159835	-1.895693	0.000000
Mo	4.521500	-4.243585	0.000000
Mo	1.418077	-5.768870	0.000000
Mo	-1.404772	-5.452671	0.000000
Mo	-4.422644	-3.702331	0.000000
Mo	-6.329606	-1.599840	0.000000
Mo	-6.287107	1.771209	0.000000
Mo	-4.438020	3.940122	0.000000
Mo	-1.341419	5.475061	0.000000
Mo	1.492811	5.742030	0.000000
S	5.151045	2.748158	-1.876340
S	5.151045	2.748158	1.876340
S	5.047292	-2.861684	-1.825281
S	5.047292	-2.861684	1.825281
S	0.064140	-5.099255	-1.787875
S	0.064140	-5.099255	1.787875
S	-5.296738	-2.577966	-1.876579
S	-5.296738	-2.577966	1.876579
S	-5.050008	2.603337	-1.810632
S	-5.050008	2.603337	1.810632
S	0.112372	5.148233	-1.797261
S	0.112372	5.148233	1.797261
O	5.704060	5.263746	0.000000
O	7.634974	2.077151	0.000000
O	7.743281	-2.538817	0.000000
O	5.736436	-5.451536	0.000000
O	1.478834	-7.476575	0.000000
O	-1.858961	-7.102630	0.000000
O	-5.398618	-5.124225	0.000000
O	-7.884914	-2.350030	0.000000
O	-7.755421	2.647158	0.000000
O	-5.476171	5.298432	0.000000
O	-1.830151	7.112156	0.000000
O	1.636734	7.445086	0.000000
O	3.067298	5.061011	-1.207944
H	2.829390	4.648208	-2.061744
O	3.067298	5.061011	1.207944
H	2.829390	4.648208	2.061744
O	6.239290	-0.174013	-1.201117
H	5.769221	-0.206895	-2.057709
O	6.239290	-0.174013	1.201117

H	-4.848870	-2.183039	1.933565
O	0.161688	-5.145526	1.181308
H	0.179756	-4.825396	2.101062
O	5.744417	-3.070625	1.160796
H	5.364743	-2.701467	1.981248
S	6.227352	-0.267455	-1.888407
S	2.832114	4.644018	-1.806128
S	-2.928364	4.417931	-1.809163
S	-6.595427	0.176049	-1.921400
S	-2.749467	-4.562474	-1.824273
S	3.069538	-4.713429	-1.866963
S	6.381406	-0.256782	1.818309
S	2.833845	4.646925	1.906094
S	-3.003617	4.479422	1.809974
S	-6.445589	0.167223	1.830341
S	-2.715181	-4.382745	1.873731
S	3.061299	-4.554058	1.813096
O	3.429088	-2.138411	-0.299881
H	3.048593	-2.168148	-1.198361
H	3.690312	-1.162935	-0.131711
O	2.697362	2.271782	0.073407
O	-2.848469	-2.042616	-0.111619
O	3.946738	0.374511	0.113509
O	-4.294776	-0.288177	-0.206721
C	2.827789	1.019624	0.182898
C	-3.126927	-0.802655	-0.191851
C	1.616380	0.197023	0.375226
C	-2.004508	0.162779	-0.247695
H	1.757438	-0.844271	0.673238
H	-2.242186	1.190716	-0.536890
C	0.383026	0.657662	0.077823
C	-0.758119	-0.210695	0.104082
H	0.263386	1.697377	-0.243032
H	-0.605862	-1.254399	0.399068

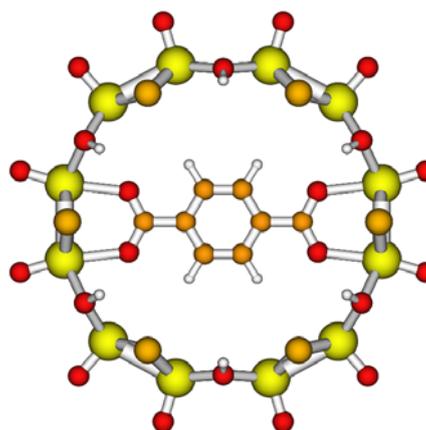
H	5.769221	-0.206895	2.057709
O	3.056498	-5.205660	-1.205938
H	2.869817	-4.841904	-2.094337
O	3.056498	-5.205660	1.205938
H	2.869817	-4.841904	2.094337
O	-2.831004	-4.500254	-1.200257
H	-2.594164	-4.115699	-2.066794
O	-2.831004	-4.500254	1.200257
H	-2.594164	-4.115699	2.066794
O	-6.796348	0.115560	-1.216088
H	-6.350620	0.104313	-2.087071
O	-6.796348	0.115560	1.216088
H	-6.350620	0.104313	2.087071
O	-2.721156	4.378840	-1.145323
H	-2.680439	4.301739	-2.120008
O	-2.721156	4.378840	1.145323
H	-2.680439	4.301739	2.120008
O	2.433697	-2.784474	0.000000
H	2.601967	-2.215399	0.779956
H	2.601967	-2.215399	-0.779956
O	2.653754	2.591877	0.000000
O	3.838138	0.643669	0.000000
O	-4.452415	-0.226402	0.000000
O	-2.912173	-1.889902	0.000000
C	2.742741	1.315543	0.000000
C	1.506150	0.504376	0.000000
H	1.652096	-0.574081	0.000000
C	0.236684	0.970123	0.000000
H	0.038972	2.046518	0.000000
C	-0.862577	0.036950	0.000000
H	-0.608088	-1.028166	0.000000
C	-2.171584	0.372721	0.000000
H	-2.492610	1.416124	0.000000
C	-3.236569	-0.656396	0.000000

Trans-Trans-Muconate
 (Muconate,2H₂O)²⁻@[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
 (Symétrie C_i)
 80 atomes; Eg: -532.0904 eV
 E_S: -535.531 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	6.230490	1.207868	-0.027064
Mo	4.189556	4.060433	0.042390
Mo	1.699275	5.482516	0.051228
Mo	-1.819203	5.400399	0.013410
Mo	-4.455379	4.308822	-0.031439
Mo	-6.672665	1.549364	-0.032712
Mo	-6.392601	-1.292358	-0.042923

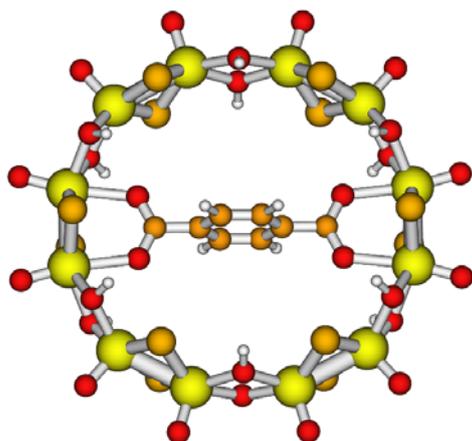
Terephthalate
 (Terephthalate //)²⁻@[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
 (Symétrie D_{2h}, conformation planaire)
 76 atomes; Eg: -522.2069 eV
 E_S: -528.5136 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	5.860659	1.411031	0.000000
Mo	4.246612	4.486844	0.000000
Mo	1.754005	5.860540	0.000000
Mo	-1.754005	5.860540	0.000000
Mo	-4.246612	4.486844	0.000000
Mo	-5.860659	1.411031	0.000000
Mo	-5.860659	-1.411031	0.000000

Mo	-4.120141	-3.950628	0.010779	Mo	-4.246612	-4.486844	0.000000
Mo	-1.638946	-5.383809	0.054404	Mo	-1.754005	-5.860540	0.000000
Mo	1.888190	-5.484659	0.016965	Mo	1.754005	-5.860540	0.000000
Mo	4.518965	-4.337180	-0.026047	Mo	4.246612	-4.486844	0.000000
Mo	6.724653	-1.631329	-0.052671	Mo	5.860659	-1.411031	0.000000
O	7.799520	1.867075	-0.083728	O	7.501605	1.897782	0.000000
O	5.341968	5.318138	0.042135	O	5.345275	5.781906	0.000000
O	2.004216	7.157310	0.037496	O	2.220474	7.495445	0.000000
O	-2.161081	7.063138	-0.031898	O	-2.220474	7.495445	0.000000
O	-5.384599	5.729373	-0.064673	O	-5.345275	5.781906	0.000000
O	-8.285544	2.094004	0.034358	O	-7.501605	1.897782	0.000000
O	-7.959064	-1.971161	0.014525	O	-7.501605	-1.897782	0.000000
O	-5.233665	-5.241449	0.078609	O	-5.345275	-5.781906	0.000000
O	-2.034025	-7.037951	0.130971	O	-2.220474	-7.495445	0.000000
O	2.176391	-7.157867	0.079371	O	2.220474	-7.495445	0.000000
O	5.443757	-5.761447	0.037775	O	5.345275	-5.781906	0.000000
O	8.403154	-1.910829	-0.084038	O	7.501605	-1.897782	0.000000
O	5.258321	2.696839	-1.219532	O	5.122411	3.040139	-1.227226
H	4.738109	2.349232	-1.966553	H	4.577094	2.736449	-1.975840
O	-0.062667	5.102304	-1.100902	O	0.000000	5.734054	-1.179294
H	-0.031184	4.867338	-2.046386	H	0.000000	5.298542	-2.050741
O	-5.538248	2.942345	-1.215959	O	-5.122411	3.040139	-1.227226
H	-5.196836	2.599683	-2.063711	H	-4.577094	2.736449	-1.975840
O	-5.393748	-2.732528	-1.264619	O	-5.122411	-3.040139	-1.227226
H	-4.926819	-2.317946	-2.013310	H	-4.577094	-2.736449	-1.975840
O	0.135649	-5.220168	-1.129306	O	0.000000	-5.734054	-1.179294
H	0.123492	-4.984677	-2.074706	H	0.000000	-5.298542	-2.050741
O	5.910680	-3.218000	-1.236716	O	5.122411	-3.040139	-1.227226
H	5.568276	-2.899176	-2.092719	H	4.577094	-2.736449	-1.975840
O	5.308319	2.671329	1.239254	O	5.122411	3.040139	1.227226
H	4.848845	2.313119	2.020105	H	4.577094	2.736449	1.975840
O	-0.094071	5.234708	1.211734	O	0.000000	5.734054	1.179294
H	-0.080990	4.891869	2.123885	H	0.000000	5.298542	2.050741
O	-5.519727	2.940007	1.141305	O	-5.122411	3.040139	1.227226
H	-5.157180	2.597439	1.980337	H	-4.577094	2.736449	1.975840
O	-5.325009	-2.635782	1.213465	O	-5.122411	-3.040139	1.227226
H	-4.848870	-2.183039	1.933565	H	-4.577094	-2.736449	1.975840
O	0.161688	-5.145526	1.181308	O	0.000000	-5.734054	1.179294
H	0.179756	-4.825396	2.101062	H	0.000000	-5.298542	2.050741
O	5.744417	-3.070625	1.160796	O	5.122411	-3.040139	1.227226
H	5.364743	-2.701467	1.981248	H	4.577094	-2.736449	1.975840
S	6.227352	-0.267455	-1.888407	S	5.757326	0.000000	-1.881604
S	2.832114	4.644018	-1.806128	S	2.789636	4.825299	-1.820324
S	-2.928364	4.417931	-1.809163	S	-2.789636	4.825299	-1.820324
S	-6.595427	0.176049	-1.921400	S	-5.757326	0.000000	-1.881604
S	-2.749467	-4.562474	-1.824273	S	-2.789636	-4.825299	-1.820324
S	3.069538	-4.713429	-1.866963	S	2.789636	-4.825299	-1.820324
S	6.381406	-0.256782	1.818309	S	5.757326	0.000000	1.881604
S	2.833845	4.646925	1.906094	S	2.789636	4.825299	1.820324
S	-3.003617	4.479422	1.809974	S	-2.789636	4.825299	1.820324
S	-6.445589	0.167223	1.830341	S	-5.757326	0.000000	1.881604
S	-2.715181	-4.382745	1.873731	S	-2.789636	-4.825299	1.820324
S	3.061299	-4.554058	1.813096	S	2.789636	-4.825299	1.820324
O	3.429088	-2.138411	-0.299881	C	1.407948	0.000000	0.000000
H	3.048593	-2.168148	-1.198361	C	-1.407948	0.000000	0.000000
H	3.690312	-1.162935	-0.131711	C	0.696157	1.208599	0.000000
O	2.697362	2.271782	0.073407	C	0.696157	-1.208599	0.000000
O	-2.848469	-2.042616	-0.111619	C	-0.696157	1.208599	0.000000
O	3.946738	0.374511	0.113509	C	-0.696157	-1.208599	0.000000
O	-4.294776	-0.288177	-0.206721	H	1.258786	2.140433	0.000000
C	2.827789	1.019624	0.182898	H	1.258786	-2.140433	0.000000
C	-3.126927	-0.802655	-0.191851	H	-1.258786	2.140433	0.000000
C	1.616380	0.197023	0.375226	H	-1.258786	-2.140433	0.000000
C	-2.004508	0.162779	-0.247695	C	2.914487	0.000000	0.000000
H	1.757438	-0.844271	0.673238	C	-2.914487	0.000000	0.000000
H	-2.242186	1.190716	-0.536890	O	3.500160	1.135132	0.000000
C	0.383026	0.657662	0.077823	O	3.500160	-1.135132	0.000000
C	-0.758119	-0.210695	0.104082	O	-3.500160	1.135132	0.000000
H	0.263386	1.697377	-0.243032	O	-3.500160	-1.135132	0.000000
H	-0.605862	-1.254399	0.399068				

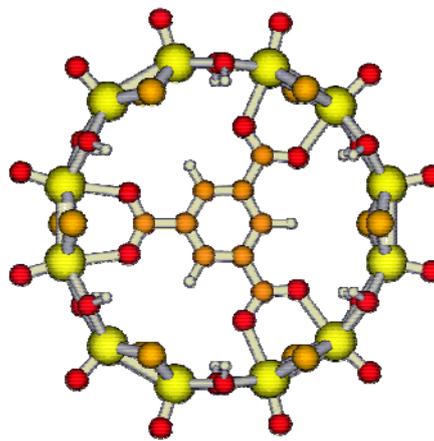
Terephthalate
 (Terephthalate)²⁻@[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
 (Symétrie D_{2h}, conformation perpendiculaire)
 76 atomes; E_g: -521.7970 eV
 E_s: -528.1905 eV



Atomes coordonnées
 X Y Z

Mo	5.863605	1.413948	0.000000
Mo	4.240942	4.487625	0.000000
Mo	1.750326	5.863197	0.000000
Mo	-1.750326	5.863197	0.000000
Mo	-4.240942	4.487625	0.000000
Mo	-5.863605	1.413948	0.000000
Mo	-5.863605	-1.413948	0.000000
Mo	-4.240942	-4.487625	0.000000
Mo	-1.750326	-5.863197	0.000000
Mo	1.750326	-5.863197	0.000000
Mo	4.240942	-4.487625	0.000000
Mo	5.863605	-1.413948	0.000000
O	7.504002	1.899601	0.000000
O	5.347228	5.776978	0.000000
O	2.212700	7.499720	0.000000
O	-2.212700	7.499720	0.000000
O	-5.347228	5.776978	0.000000
O	-7.504002	1.899601	0.000000
O	-7.504002	-1.899601	0.000000
O	-5.347228	-5.776978	0.000000
O	-2.212700	-7.499720	0.000000
O	2.212700	-7.499720	0.000000
O	5.347228	-5.776978	0.000000
O	7.504002	-1.899601	0.000000
O	5.117976	3.035458	-1.226383
H	4.569957	2.733325	-1.973407
O	0.000000	5.748910	-1.185156
H	0.000000	5.270527	-2.033535
O	-5.117976	3.035458	-1.226383
H	-4.569957	2.733325	-1.973407
O	-5.117976	-3.035458	-1.226383
H	-4.569957	-2.733325	-1.973407
O	0.000000	-5.748910	-1.185156
H	0.000000	-5.270527	-2.033535
O	5.117976	-3.035458	-1.226383
H	4.569957	-2.733325	-1.973407
O	5.117976	3.035458	1.226383
H	4.569957	2.733325	1.973407
O	0.000000	5.748910	1.185156
H	0.000000	5.270527	2.033535
O	-5.117976	3.035458	1.226383

Trimesate
 (Trimesate)²⁻@[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
 (Symétrie C_{2v}, conformation planaire)
 78 atomes; E_g: -541.5208 eV
 E_s: -552.1460 eV

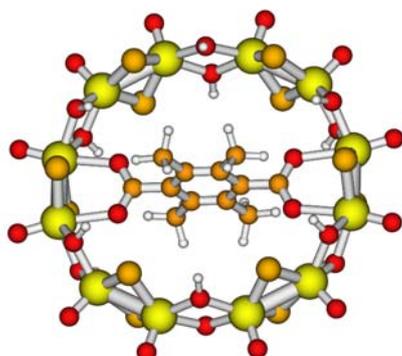


Atomes coordonnées
 X Y Z

Mo	0.000000	-4.526386	4.255202
Mo	0.000000	4.352134	-4.151422
Mo	0.000000	-1.416379	5.827200
Mo	0.000000	1.427297	-6.042641
Mo	0.000000	1.416379	5.827200
Mo	0.000000	-1.427297	-6.042641
Mo	0.000000	4.526386	4.255202
Mo	0.000000	-4.352134	-4.151422
Mo	0.000000	5.957021	1.782809
Mo	0.000000	-5.766605	-1.696637
Mo	0.000000	-5.957021	1.782809
Mo	0.000000	5.766605	-1.696637
S	-1.820594	-4.885304	2.812645
S	1.882108	4.977406	-2.876639
S	1.820594	-4.885304	2.812645
S	-1.882108	4.977406	-2.876639
S	-1.882166	0.000000	5.733246
S	1.819904	0.000000	-5.623146
S	1.882166	0.000000	5.733246
S	-1.819904	0.000000	-5.623146
S	1.820594	4.885304	2.812645
S	-1.882108	-4.977406	-2.876639
S	-1.820594	4.885304	2.812645
S	1.882108	-4.977406	-2.876639
O	0.000000	-5.789809	5.397324
O	0.000000	5.528197	-5.399488
O	0.000000	-1.909752	7.469629
O	0.000000	1.774310	-7.709894
O	0.000000	1.909752	7.469629
O	0.000000	-1.774310	-7.709894
O	0.000000	5.789809	5.397324
O	0.000000	-5.528197	-5.399488
O	0.000000	7.576869	2.309041
O	0.000000	-7.435617	-2.091214
O	0.000000	-7.576869	2.309041
O	0.000000	7.435617	-2.091214
O	1.229036	-3.040727	5.089375
H	1.951020	-2.736596	4.509076
O	-1.230299	2.900298	-5.186982
H	-1.951849	2.553562	-4.630509
O	-1.229036	-3.040727	5.089375

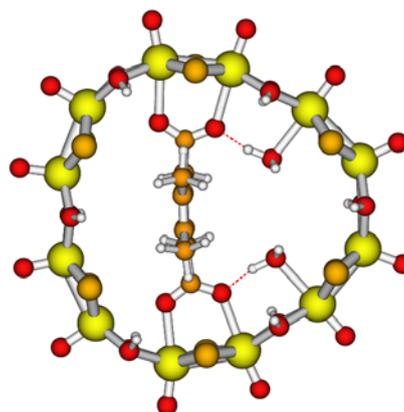
H	-4.569957	2.733325	1.973407	H	-1.951020	-2.736596	4.509076
O	-5.117976	-3.035458	1.226383	O	1.230299	2.900298	-5.186982
H	-4.569957	-2.733325	1.973407	H	1.951849	2.553562	-4.630509
O	0.000000	-5.748910	1.185156	O	1.229036	3.040727	5.089375
H	0.000000	-5.270527	2.033535	H	1.951020	2.736596	4.509076
O	5.117976	-3.035458	1.226383	O	-1.230299	-2.900298	-5.186982
H	4.569957	-2.733325	1.973407	H	-1.951849	-2.553562	-4.630509
S	5.754612	0.000000	-1.881229	O	-1.229036	3.040727	5.089375
S	2.793196	4.839166	-1.823164	H	-1.951020	2.736596	4.509076
S	-2.793196	4.839166	-1.823164	O	1.230299	-2.900298	-5.186982
S	-5.754612	0.000000	-1.881229	H	1.951849	-2.553562	-4.630509
S	-2.793196	-4.839166	-1.823164	O	1.229256	-5.939583	0.079244
S	2.793196	-4.839166	-1.823164	H	1.952034	-5.285873	0.105673
S	5.754612	0.000000	1.881229	O	-1.229256	5.939583	0.079244
S	2.793196	4.839166	1.823164	H	-1.952034	5.285873	0.105673
S	-2.793196	4.839166	1.823164	O	-1.229256	-5.939583	0.079244
S	-5.754612	0.000000	1.881229	H	-1.952034	-5.285873	0.105673
S	-2.793196	-4.839166	1.823164	O	1.229256	5.939583	0.079244
S	2.793196	-4.839166	1.823164	H	1.952034	5.285873	0.105673
C	1.407404	0.000000	0.000000	O	0.000000	2.460979	-2.737538
C	-1.407404	0.000000	0.000000	O	0.000000	-1.134522	3.484449
C	0.697792	0.000000	1.206758	O	0.000000	1.134522	3.484449
C	0.697792	0.000000	-1.206758	O	0.000000	-2.460979	-2.737538
C	-0.697792	0.000000	1.206758	O	0.000000	-3.593389	-0.771313
C	-0.697792	0.000000	-1.206758	O	0.000000	3.593389	-0.771313
H	1.242596	0.000000	2.152400	C	0.000000	-1.208199	0.688307
H	1.242596	0.000000	-2.152400	H	0.000000	-2.149597	1.231601
H	-1.242596	0.000000	2.152400	C	0.000000	1.215635	-0.711047
H	-1.242596	0.000000	-2.152400	C	0.000000	0.000000	1.394325
C	2.917760	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	-1.404627
C	-2.917760	0.000000	0.000000	H	0.000000	0.000000	-2.491538
O	3.493709	1.135285	0.000000	C	0.000000	-1.215635	-0.711047
O	3.493709	-1.135285	0.000000	C	0.000000	1.208199	0.688307
O	-3.493709	1.135285	0.000000	H	0.000000	2.149597	1.231601
O	-3.493709	-1.135285	0.000000	C	0.000000	2.519648	-1.462086
				C	0.000000	0.000000	2.898778
				C	0.000000	-2.519648	-1.462086

Tetraméthyleterephthalate
 (Tetramethyleterephthalate)²⁻
 @[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
 (Symétrie D_{2h}, conformation perpendiculaire)
 88 atomes; Eg: -586.7970 eV
 E_S: -593.115 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	5.860651	1.414890	0.000000
Mo	4.241838	4.494311	0.000000
Mo	1.754260	5.874083	0.000000
Mo	-1.754260	5.874083	0.000000
Mo	-4.241838	4.494311	0.000000
Mo	-5.860651	1.414890	0.000000
Mo	-5.860651	-1.414890	0.000000
Mo	-4.241838	-4.494311	0.000000
Mo	-1.754260	-5.874083	0.000000
Mo	1.754260	-5.874083	0.000000
Mo	4.241838	-4.494311	0.000000
Mo	5.860651	-1.414890	0.000000
O	7.499436	1.906468	0.000000
O	5.347381	5.783881	0.000000
O	2.221760	7.508693	0.000000
O	-2.221760	7.508693	0.000000
O	-5.347381	5.783881	0.000000
O	-7.499436	1.906468	0.000000
O	-7.499436	-1.906468	0.000000
O	-5.347381	-5.783881	0.000000
O	-2.221760	-7.508693	0.000000
O	2.221760	-7.508693	0.000000
O	5.347381	-5.783881	0.000000
O	7.499436	-1.906468	0.000000
O	5.115859	3.040209	-1.224711
H	4.566734	2.735697	-1.970731
O	0.000000	5.756728	-1.180541
H	0.000000	5.281824	-2.032034
O	-5.115859	3.040209	-1.224711
H	-4.566734	2.735697	-1.970731
O	-5.115859	-3.040209	-1.224711
H	-4.566734	-2.735697	-1.970731
O	0.000000	-5.756728	-1.180541
H	0.000000	-5.281824	-2.032034
O	5.115859	-3.040209	-1.224711
H	4.566734	-2.735697	-1.970731
O	5.115859	3.040209	1.224711
H	4.566734	2.735697	1.970731
O	0.000000	5.756728	1.180541
H	0.000000	5.281824	2.032034
O	-5.115859	3.040209	1.224711
H	-4.566734	2.735697	1.970731
O	-5.115859	-3.040209	1.224711

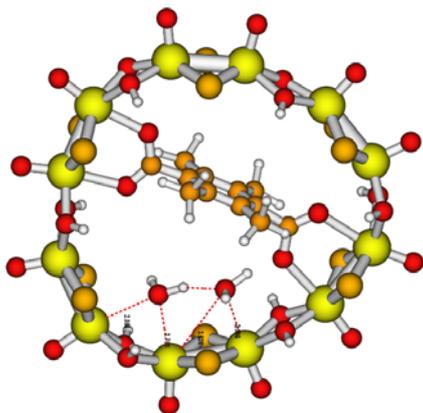
Tetraméthyleterephthalate
 (Tetramethyleterephthalate, 2H₂O)²⁻
 @[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
 (Symétrie C_s, forme Trans)
 94 atomes; Eg: -622.0529 eV
 E_S: -622.0529 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	-2.194942	-0.050143	-6.067646
Mo	0.626764	-0.073467	-5.672293
Mo	3.683189	-0.097142	-3.914669
Mo	5.576689	-0.079024	-1.766571
Mo	-6.268481	0.010207	-1.734748
Mo	-5.161112	-0.022573	-4.353296
Mo	-2.194942	-0.050143	6.067646
Mo	0.626764	-0.073467	5.672293
Mo	3.683189	-0.097142	3.914669
Mo	5.576689	-0.079024	1.766571
Mo	-6.268481	0.010207	1.734748
Mo	-5.161112	-0.022573	4.353296
S	-0.821988	-1.936534	-5.730696
S	-0.794378	1.815160	-5.745167
S	4.453788	-1.948613	-2.633697
S	4.498678	1.767781	-2.713015
S	-5.370923	-1.829649	-2.854596
S	-5.371469	1.825373	-2.902262
S	-0.821988	-1.936534	5.730696
S	-0.794378	1.815160	5.745167
S	4.453788	-1.948613	2.633697
S	4.498678	1.767781	2.713015
S	-5.370923	-1.829649	2.854596
S	-5.371469	1.825373	2.902262
O	-2.449803	-0.058531	-7.756083
O	1.263133	-0.077281	-7.253632
O	4.738955	-0.149061	-5.249373
O	7.133917	-0.099331	-2.450675
O	-7.943698	0.000376	-2.020414
O	-6.587390	-0.041868	-5.273402
O	-2.449803	-0.058531	7.756083
O	1.263133	-0.077281	7.253632
O	4.738955	-0.149061	5.249373
O	7.133917	-0.099331	2.450675
O	-7.943698	0.000376	2.020414
O	-6.587390	-0.041868	5.273402
O	-3.884075	-1.263191	-5.478760
H	-3.593801	-2.061674	-4.999594
O	-3.875502	1.189548	-5.504312
H	-3.581984	1.996261	-5.040871
O	2.110347	-1.283332	-4.717148
H	1.929029	-2.199595	-4.446995
O	2.134148	1.116919	-4.698874
H	1.869443	1.931168	-4.235747

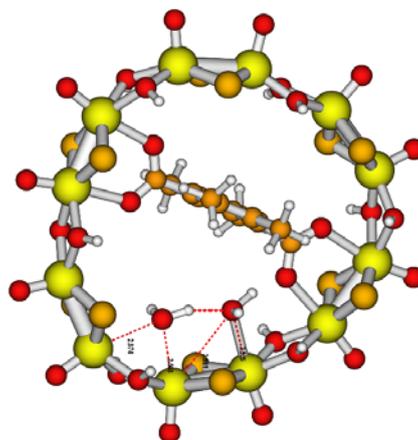
H	-4.566734	-2.735697	1.970731	O	-3.884075	-1.263191	5.478760
O	0.000000	-5.756728	1.180541	H	-3.593801	-2.061674	4.999594
H	0.000000	-5.281824	2.032034	O	-3.875502	1.189548	5.504312
O	5.115859	-3.040209	1.224711	H	-3.581984	1.996261	5.040871
H	4.566734	-2.735697	1.970731	O	2.110347	-1.283332	4.717148
S	5.762371	0.000000	-1.883369	H	1.929029	-2.199595	4.446995
S	2.796020	4.851535	-1.820628	O	2.134148	1.116919	4.698874
S	-2.796020	4.851535	-1.820628	H	1.869443	1.931168	4.235747
S	-5.762371	0.000000	-1.883369	O	5.721004	-1.249739	0.000000
S	-2.796020	-4.851535	-1.820628	H	5.281666	-2.120577	0.000000
S	2.796020	-4.851535	-1.820628	O	5.627286	1.104254	0.000000
S	5.762371	0.000000	1.883369	H	5.089409	1.920059	0.000000
S	2.796020	4.851535	1.820628	O	-6.005700	-1.159133	0.000000
S	-2.796020	4.851535	1.820628	H	-5.603417	-2.045558	0.000000
S	-5.762371	0.000000	1.883369	O	-6.014275	1.193856	0.000000
S	-2.796020	-4.851535	1.820628	H	-5.602118	2.075787	0.000000
S	2.796020	-4.851535	1.820628	O	2.090423	-0.109260	-2.003706
C	1.393922	0.000000	0.000000	H	1.158999	-0.098199	-2.406920
C	-1.393922	0.000000	0.000000	H	2.207778	-1.008804	-1.645220
C	0.706134	0.000000	1.227750	O	2.090423	-0.109260	2.003706
C	0.706134	0.000000	-1.227750	H	1.158999	-0.098199	2.406920
C	-0.706134	0.000000	1.227750	H	2.207778	-1.008804	1.645220
C	-0.706134	0.000000	-1.227750	O	-2.346428	-0.031429	-3.639193
C	1.460012	0.000000	2.542527	O	-0.119914	-0.041160	-3.328355
C	1.460012	0.000000	-2.542527	O	-2.346428	-0.031429	3.639193
C	-1.460012	0.000000	2.542527	O	-0.119914	-0.041160	3.328355
C	-1.460012	0.000000	-2.542527	C	-1.324595	-0.034277	-2.891684
H	1.203457	0.886239	3.148638	C	-1.478066	-0.031949	-1.385887
H	1.203457	-0.886239	3.148638	C	-1.522578	-1.263832	-0.705670
H	2.548363	0.000000	2.391608	C	-1.461254	1.199552	-0.705342
H	1.203457	0.886239	-3.148638	C	-1.540116	-2.574724	-1.465941
H	1.203457	-0.886239	-3.148638	C	-1.396502	2.510341	-1.461374
H	2.548363	0.000000	-2.391608	H	-1.432302	-2.424744	-2.549292
H	-1.203457	0.886239	3.148638	H	-1.369321	2.359081	-2.549325
H	-1.203457	-0.886239	3.148638	H	-2.486791	-3.117126	-1.298721
H	-2.548363	0.000000	2.391608	H	-2.270559	3.144012	-1.233147
H	-1.203457	0.886239	-3.148638	H	-0.726533	-3.242179	-1.133675
H	-1.203457	-0.886239	-3.148638	H	-0.498171	3.084684	-1.176993
H	-2.548363	0.000000	-2.391608	C	-1.324595	-0.034277	2.891684
C	2.919949	0.000000	0.000000	C	-1.478066	-0.031949	1.385887
C	-2.919949	0.000000	0.000000	C	-1.522578	-1.263832	0.705670
O	3.503237	1.134475	0.000000	C	-1.461254	1.199552	0.705342
O	3.503237	-1.134475	0.000000	C	-1.540116	-2.574724	1.465941
O	-3.503237	1.134475	0.000000	C	-1.396502	2.510341	1.461374
O	-3.503237	-1.134475	0.000000	H	-1.432302	-2.424744	2.549292
				H	-1.369321	2.359081	2.549325
				H	-2.486791	-3.117126	1.298721
				H	-2.270559	3.144012	1.233147
				H	-0.726533	-3.242179	1.133675
				H	-0.498171	3.084684	1.176993

Tetraméthyleterephthalate
 (Tetramethyleterephthalate, 2H₂O)²⁻
 @[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
 (Symétrie C₁, forme cis)
 94 atomes; E_g: -615.5205 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	5.847821	-2.079211	-0.057237
Mo	3.987269	-4.241328	-0.009316
Mo	0.852752	-5.881917	0.047775
Mo	-1.991154	-6.294984	0.021356
Mo	-5.016061	-4.675849	0.019346
Mo	-6.068469	-2.020995	-0.035165
Mo	-5.737687	1.452224	-0.047896
Mo	-4.587767	4.041343	-0.022329
Mo	-1.584766	5.699566	0.033402
Mo	1.243159	5.404161	0.060151
Mo	4.288767	3.670980	0.024501
Mo	5.918227	1.339450	-0.045470
S	4.881690	-3.081901	1.841876
S	4.769906	-3.066249	-1.901923
S	-0.629224	-5.885383	1.906520
S	-0.595681	-5.803807	-1.808898
S	-5.251159	-3.194088	1.826595
S	-5.142341	-3.231670	-1.836754
S	-5.095527	2.697667	1.846874
S	-5.028378	2.704790	-1.916099
S	-0.217195	5.094335	1.859123
S	-0.172938	5.184347	-1.785370
S	4.853055	2.307128	1.828220
S	4.736726	2.322726	-1.831411
O	7.409683	-2.763780	-0.114564
O	4.951314	-5.648123	-0.046563
O	1.423617	-7.483632	0.032445
O	-2.110181	-7.990498	0.006010
O	-6.434785	-5.609693	0.008958
O	-7.742874	-2.298918	-0.085420
O	-7.423920	1.722254	-0.088785
O	-5.880764	5.161086	-0.034986
O	-1.682700	7.393968	0.065441
O	1.745985	7.026620	0.119614
O	5.454314	4.905507	0.060352
O	7.464546	2.033250	-0.118106
O	6.267719	-0.353400	1.165516
H	5.737615	-0.363660	1.984441
O	6.185362	-0.342905	-1.288695
H	5.605966	-0.348616	-2.073173
O	2.375989	-4.947680	1.225838
H	2.508569	-5.142545	2.170306
O	2.302586	-4.914706	-1.151339
H	2.052590	-4.456503	-1.972420

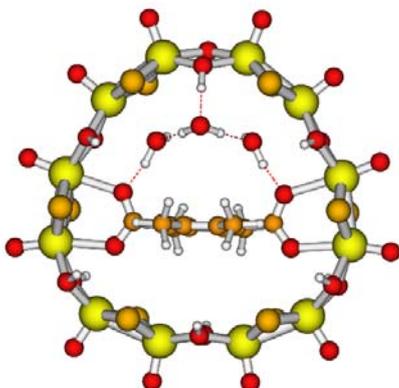
Tetraméthyleterephthalate
 (Tetramethyleterephthalate, 2H₂O)²⁻
 @[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
 (Symétrie C₁, forme cis)
 94 atomes; E_s: -621.9121 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	5.762934	-2.038804	-0.048871
Mo	3.964838	-4.245227	0.017625
Mo	0.847488	-5.897825	0.076321
Mo	-1.997230	-6.286329	-0.012931
Mo	-5.013479	-4.677152	-0.010138
Mo	-6.090446	-2.037071	-0.029050
Mo	-5.713421	1.434813	-0.039081
Mo	-4.513790	4.001707	-0.007197
Mo	-1.550022	5.745572	0.035238
Mo	1.273733	5.445812	0.054383
Mo	4.303057	3.720909	0.004381
Mo	5.924638	1.383286	-0.057184
S	4.836481	-3.059210	1.857994
S	4.709193	-3.056579	-1.881448
S	-0.667973	-5.947796	1.897997
S	-0.557168	-5.792112	-1.804123
S	-5.183415	-3.189678	1.792761
S	-5.130939	-3.200469	-1.822354
S	-5.053413	2.665913	1.855153
S	-4.997388	2.689877	-1.900937
S	-0.191049	5.152472	1.851610
S	-0.161327	5.158004	-1.757349
S	4.890547	2.369742	1.807768
S	4.695210	2.321929	-1.816093
O	7.346465	-2.720619	-0.110557
O	4.996717	-5.623817	-0.040222
O	1.404208	-7.521510	0.040473
O	-2.132764	-7.995558	-0.077278
O	-6.455595	-5.594844	-0.011615
O	-7.771484	-2.355648	-0.066451
O	-7.409604	1.765861	-0.080156
O	-5.818673	5.139176	-0.002864
O	-1.654909	7.452262	0.042901
O	1.746194	7.088945	0.074788
O	5.482269	4.957712	0.010796
O	7.486590	2.065607	-0.180634
O	6.239991	-0.316908	1.144626
H	5.813004	-0.293657	2.023914
O	6.134320	-0.321681	-1.279457
H	5.626768	-0.302862	-2.114999
O	2.438338	-5.086788	1.259088
H	2.318432	-4.800591	2.185419
O	2.318532	-4.964607	-1.120707
H	2.106880	-4.592622	-1.998567

O	-3.653896	-5.732436	1.246542	O	-3.678978	-5.780016	1.195528
H	-3.393421	-5.246045	2.051990	H	-3.468004	-5.390884	2.068324
O	-3.706894	-5.847859	-1.178940	O	-3.715648	-5.838680	-1.213046
H	-3.514170	-5.487568	-2.063929	H	-3.548022	-5.512920	-2.120077
O	-5.830759	-0.331117	1.180688	O	-5.874016	-0.336554	1.172975
H	-5.201233	-0.396267	1.924991	H	-5.386249	-0.398095	2.016750
O	-5.761706	-0.341059	-1.252420	O	-5.815889	-0.344186	-1.237259
H	-5.128448	-0.405606	-1.993879	H	-5.281171	-0.413953	-2.051871
O	-3.217283	5.146112	1.236444	O	-3.169919	5.143880	1.230965
H	-2.970105	4.620909	2.020073	H	-2.928413	4.715581	2.076155
O	-3.184189	5.177539	-1.225617	O	-3.156078	5.178691	-1.199911
H	-2.916945	4.671852	-2.015599	H	-2.905161	4.769361	-2.051462
O	2.657057	4.313550	1.207457	O	2.643049	4.290699	1.159147
H	2.457748	3.936971	2.083439	H	2.564194	4.106261	2.115881
O	2.695218	4.439026	-1.149370	O	2.723216	4.506003	-1.156231
H	2.463076	4.048676	-2.011276	H	2.532830	4.199984	-2.064248
O	0.175779	-3.399405	0.391561	O	0.201320	-3.487728	0.462407
H	1.037229	-2.859579	0.204653	H	1.038015	-2.922020	0.236440
H	0.152787	-3.508934	1.362580	H	0.140447	-3.468905	1.438602
O	-2.354398	-3.622750	-0.125193	O	-2.300521	-3.740639	-0.153448
H	-1.400597	-3.340984	0.035116	H	-1.361748	-3.441379	0.069102
H	-2.566561	-3.286803	-1.018987	H	-2.403366	-3.494304	-1.095348
O	3.844052	-0.617126	0.004060	O	3.804085	-0.650347	0.021666
O	2.432008	-2.358704	0.015565	O	2.416942	-2.410515	0.041389
O	-3.438591	0.772231	-0.004542	O	-3.485305	0.740735	-0.012257
O	-2.539886	2.855193	-0.005539	O	-2.551125	2.804976	0.003653
C	2.674693	-1.095586	0.009492	C	2.638810	-1.140889	0.030414
C	1.439866	-0.219959	0.004600	C	1.395211	-0.283553	0.020398
C	0.842578	0.117509	1.234423	C	0.797032	0.050764	1.250852
C	0.830141	0.081151	-1.228938	C	0.789730	0.004124	-1.219032
C	-0.429372	0.729477	1.230632	C	-0.475004	0.662576	1.241326
C	-0.438086	0.700078	-1.230159	C	-0.480800	0.618087	-1.225476
C	-1.060855	0.986146	-0.000585	C	-1.098667	0.914681	0.004580
C	-2.457337	1.579679	-0.003174	C	-2.483351	1.527143	-0.002208
C	1.530605	-0.196408	2.547932	C	1.475904	-0.257556	2.569397
C	1.501302	-0.272041	-2.540909	C	1.463047	-0.348064	-2.529014
H	2.464223	-0.757059	2.401854	H	2.445393	-0.755698	2.430436
H	2.439726	-0.823634	-2.390426	H	2.423062	-0.860662	-2.377600
H	1.782113	0.729541	3.093589	H	1.656200	0.666384	3.144355
H	1.738973	0.637106	-3.119982	H	1.659788	0.559006	-3.125489
H	0.878171	-0.788668	3.211857	H	0.847603	-0.906022	3.203318
H	0.842865	-0.890795	-3.174017	H	0.823548	-1.000754	-3.146806
C	-1.105269	1.079912	2.540471	C	-1.150327	1.012727	2.551442
C	-1.115730	1.034114	-2.544136	C	-1.156738	0.931430	-2.544269
H	-2.117147	1.478615	2.384899	H	-2.143954	1.455170	2.396718
H	-2.124688	1.442363	-2.393469	H	-2.144088	1.391656	-2.401708
H	-1.186675	0.196933	3.197122	H	-1.271534	0.120935	3.189915
H	-1.201994	0.143523	-3.189984	H	-1.291629	0.020117	-3.151380
H	-0.526535	1.841760	3.091395	H	-0.546322	1.735044	3.126404
H	-0.532574	1.783716	-3.107327	H	-0.544702	1.625109	-3.145684

Tetraméthyleterephthalate
 (Tetramethyleterephthalate,3H₂O)²⁻
 @[Mo₁₂O₁₂S₁₂(OH)₁₂]
 (Symétrie C₁, forme trans)
 97 atomes; E_g: -630.2831 eV



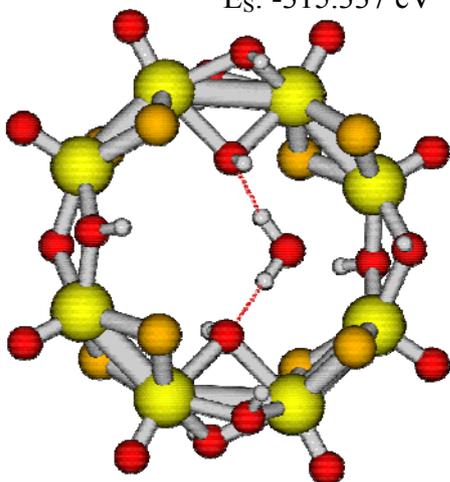
Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	-2.190713	-0.036329	-6.078034
Mo	0.634425	-0.092388	-5.690648
Mo	3.726993	-0.128578	-3.979270
Mo	5.528267	-0.045058	-1.743125
Mo	-6.267608	0.008110	-1.736598
Mo	-5.154892	-0.011369	-4.354165
Mo	-2.190713	-0.036329	6.078034
Mo	0.634425	-0.092388	5.690648
Mo	3.726993	-0.128578	3.979270
Mo	5.528267	-0.045058	1.743125
Mo	-6.267608	0.008110	1.736598
Mo	-5.154892	-0.011369	4.354165
S	-0.837644	-1.936803	-5.754731
S	-0.766859	1.809298	-5.749792
S	4.447944	-1.938341	-2.612326
S	4.497968	1.765283	-2.832409
S	-5.361228	-1.824621	-2.862134
S	-5.369077	1.828548	-2.894067
S	-0.837644	-1.936803	5.754731
S	-0.766859	1.809298	5.749792
S	4.447944	-1.938341	2.612326
S	4.497968	1.765283	2.832409
S	-5.361228	-1.824621	2.862134
S	-5.369077	1.828548	2.894067
O	-2.449850	-0.029214	-7.765456
O	1.269793	-0.107709	-7.272349
O	4.787310	-0.236221	-5.305091
O	7.126661	-0.002807	-2.328138
O	-7.941144	-0.001479	-2.030110
O	-6.580821	-0.025168	-5.274705
O	-2.449850	-0.029214	7.765456
O	1.269793	-0.107709	7.272349
O	4.787310	-0.236221	5.305091
O	7.126661	-0.002807	2.328138
O	-7.941144	-0.001479	2.030110
O	-6.580821	-0.025168	5.274705
O	-3.882505	-1.245188	-5.491959
H	-3.594734	-2.051802	-5.024979
O	-3.863801	1.206753	-5.495097
H	-3.567904	2.007639	-5.023268
O	2.093043	-1.293368	-4.687672
H	2.036977	-2.262635	-4.629329
O	2.159807	1.075860	-4.731785
H	1.960992	1.939261	-4.327956

O	-3.882505	-1.245188	5.491959
H	-3.594734	-2.051802	5.024979
O	-3.863801	1.206753	5.495097
H	-3.567904	2.007639	5.023268
O	2.093043	-1.293368	4.687672
H	2.036977	-2.262635	4.629329
O	2.159807	1.075860	4.731785
H	1.960992	1.939261	4.327956
O	5.807844	-1.247762	0.000000
H	5.396032	-2.130986	0.000000
O	5.184458	1.071653	0.000000
H	4.264834	1.553891	0.000000
O	-6.012180	-1.164756	0.000000
H	-5.599305	-2.046172	0.000000
O	-6.023728	1.189408	0.000000
H	-5.627267	2.078379	0.000000
O	2.044867	-0.052969	-1.983279
H	1.122264	-0.085593	-2.430008
H	2.211461	-0.957330	-1.652282
O	2.044867	-0.052969	1.983279
H	1.122264	-0.085593	2.430008
H	2.211461	-0.957330	1.652282
O	2.691390	1.846707	0.000000
H	2.397678	1.292199	-0.770534
H	2.397678	1.292199	0.770534
O	-2.337868	-0.023049	-3.642112
O	-0.113365	-0.070434	-3.336013
O	-2.337868	-0.023049	3.642112
O	-0.113365	-0.070434	3.336013
C	-1.317273	-0.046970	-2.894340
C	-1.470408	-0.047167	-1.387031
C	-1.516672	-1.279226	-0.705924
C	-1.455105	1.184351	-0.705818
C	-1.536724	-2.590302	-1.466241
C	-1.392355	2.496021	-1.460238
H	-1.424701	-2.440734	-2.549406
H	-1.349244	2.345346	-2.547824
H	-2.486140	-3.129197	-1.301626
H	-2.276866	3.119392	-1.244009
H	-0.726202	-3.260396	-1.131684
H	-0.504289	3.078776	-1.162238
C	-1.317273	-0.046970	2.894340
C	-1.470408	-0.047167	1.387031
C	-1.516672	-1.279226	0.705924
C	-1.455105	1.184351	0.705818
C	-1.536724	-2.590302	1.466241
C	-1.392355	2.496021	1.460238
H	-1.424701	-2.440734	2.549406
H	-1.349244	2.345346	2.547824
H	-2.486140	-3.129197	1.301626
H	-2.276866	3.119392	1.244009
H	-0.726202	-3.260396	1.131684
H	-0.504289	3.078776	1.162238

Annexe 4

$(\text{H}_2\text{O})@[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_2]^{2-}$
 (Symétrie C_2 , $(\text{OH})_2$ opposées, H_2O est dans
 le plan du cycle)

47 atomes; Eg: -309.188 eV
 Es: -315.337 eV

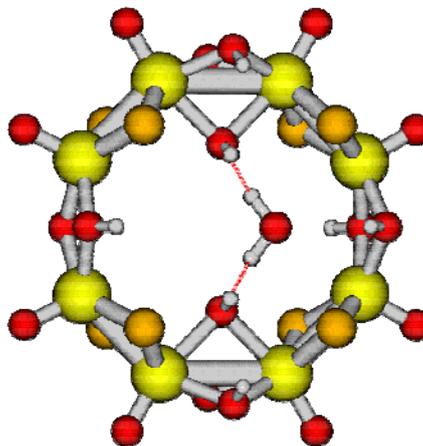


Atomes coordonnées
 X Y Z

Mo	-0.015157	-3.753414	-1.637495
Mo	0.010879	-3.762621	1.636251
Mo	-0.021553	-1.707210	-3.666098
Mo	-0.000211	-1.763169	3.704909
S	-1.858780	-2.615169	2.556925
S	1.853517	-2.587118	2.547686
S	-1.886535	-2.613072	-2.535341
S	1.832144	-2.577139	-2.514864
O	-0.130704	-2.144993	0.030487
H	-1.058220	-1.839936	0.067873
O	-1.207397	-4.546390	0.013714
H	-2.088104	-4.128213	0.014651
O	1.274383	4.310006	0.004941
H	2.057126	-3.726879	-0.010643
O	-0.011376	-2.522207	-5.162248
O	0.006717	-2.526550	5.230126
O	0.007225	-5.237591	-2.496710
O	0.015688	-5.243174	2.502057
Mo	0.015157	3.753414	-1.637495
Mo	-0.010879	3.762621	1.636251
Mo	0.021553	1.707210	-3.666098
Mo	0.000211	1.763169	3.704909
S	-1.853517	2.587118	2.547686
S	1.858780	2.615169	2.556925
S	-1.832144	2.577139	-2.514864
S	1.886535	2.613072	-2.535341
O	0.130704	2.144993	0.030487
H	1.058220	1.839936	0.067873
O	-1.274383	4.310006	0.004941
H	-2.057126	3.726879	-0.010643
O	1.207397	4.546390	0.013714
H	2.088104	4.128213	0.014651
O	0.011376	2.522207	-5.162248
O	-0.006717	2.526550	5.230126
O	-0.007225	5.237591	-2.496710
O	-0.015688	5.243174	2.502057
O	0.000000	0.000000	-1.471017
H	0.176097	-0.775423	-0.856839
H	-0.176097	0.775423	-0.856839
O	-1.219980	0.008343	-4.049470
H	-1.995393	0.016854	-3.455327

$(\text{H}_2\text{O})@[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_2]^{2-}$
 (Symétrie C_{2v} , $(\text{OH})_2$ identiques, H_2O
 légèrement perpendiculaire au plan du cycle)

47 atomes; Eg: -309.210 eV



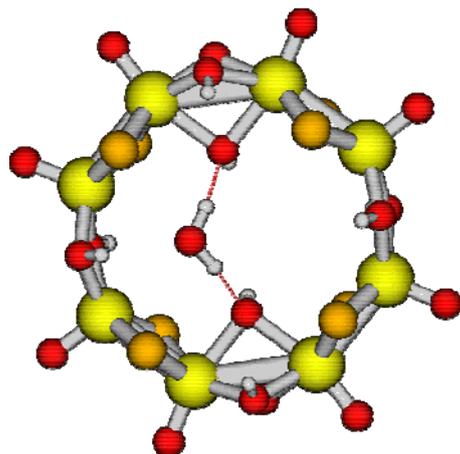
Atomes coordonnées
 X Y Z

Mo	1.628154	-3.734044	-0.037004
Mo	-1.628154	-3.734044	-0.037004
Mo	3.704749	-1.756896	0.012300
Mo	-3.704749	-1.756896	0.012300
S	-2.516056	-2.500870	-1.861930
S	-2.580340	-2.677042	1.844958
S	2.516056	-2.500870	-1.861930
S	2.580340	-2.677042	1.844958
O	0.000000	-2.126055	-0.006621
H	0.000000	-1.632725	-0.847367
O	0.000000	-4.448431	-1.287300
H	0.000000	-3.955673	-2.128343
O	0.000000	-4.350139	1.223807
H	0.000000	-3.796656	2.028344
O	5.230494	-2.521251	-0.005422
O	-5.230494	-2.521251	-0.005422
O	2.472235	-5.225095	-0.126323
O	-2.472235	-5.225095	-0.126323
Mo	1.628154	3.734044	-0.037004
Mo	-1.628154	3.734044	-0.037004
Mo	3.704749	1.756896	0.012300
Mo	-3.704749	1.756896	0.012300
S	-2.516056	2.500870	-1.861930
S	-2.580340	2.677042	1.844958
S	2.516056	2.500870	-1.861930
S	2.580340	2.677042	1.844958
O	0.000000	2.126055	-0.006621
H	0.000000	1.632725	-0.847367
O	0.000000	4.448431	-1.287300
H	0.000000	3.955673	-2.128343
O	0.000000	4.350139	1.223807
H	0.000000	3.796656	2.028344
O	5.230494	2.521251	-0.005422
O	-5.230494	2.521251	-0.005422
O	2.472235	5.225095	-0.126323
O	-2.472235	5.225095	-0.126323
O	0.000000	0.000000	1.920870
H	0.000000	0.775724	1.305890
H	0.000000	-0.775724	1.305890
O	4.014925	0.000000	-1.157769
H	3.526678	0.000000	-2.002667

O	-1.181720	-0.001254	3.873558
H	-2.004481	-0.000739	3.347312
O	1.219980	-0.008343	-4.049470
H	1.995393	-0.016854	-3.455327
O	1.181720	0.001254	3.873558
H	2.004481	0.000739	3.347312

(H₂O)@[Mo₈O₈S₈(OH)₂]²⁻
 (Symétrie C_s, (OH)⁻₂ identiques, H₂O hors du
 plan du cycle)

47 atomes; Eg: -309.243 eV
 Es: -315.379 eV



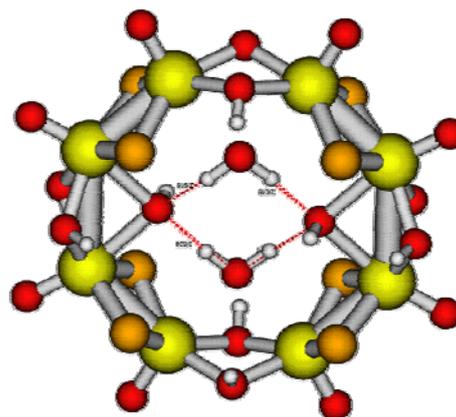
Atomes coordonnées
 X Y Z

Mo	0.034520	-3.780554	-1.635372
Mo	0.001644	-3.771514	1.637070
Mo	0.003285	-1.724837	-3.655653
Mo	0.015535	-1.767015	3.699573
S	-1.841292	-2.597047	2.552692
S	1.869687	-2.615432	2.541610
S	-1.840127	-2.711219	-2.586660
S	1.871796	-2.543615	-2.480327
O	0.094816	-2.169622	0.020142
H	0.995906	-1.794660	0.012246
O	-1.256248	-4.342847	-0.005132
H	-2.046562	-3.769886	-0.030114
O	1.228648	-4.549936	0.030842
H	2.101106	-4.115288	0.036214
O	0.069258	-2.489359	-5.177319
O	0.018823	-2.526558	5.226804
O	0.135203	-5.261696	-2.494242
O	-0.003835	-5.250777	2.505440
Mo	0.018756	3.786854	-1.644198
Mo	-0.004570	3.760027	1.627251
Mo	-0.004250	1.739680	-3.672488
Mo	0.013949	1.758706	3.692541
S	-1.844062	2.582490	2.543699
S	1.865348	2.602265	2.526539
S	-1.850365	2.703813	-2.590047
S	1.863739	2.574792	-2.506553
O	0.094811	2.167023	0.000926
H	0.998919	1.799452	-0.008048
O	-1.270872	4.332703	-0.007066
H	-2.056529	3.753361	-0.032026
O	1.215466	4.552827	0.020001
H	2.089690	4.121812	0.019251
O	0.046688	2.503335	-5.195364
O	0.018827	2.526558	5.215620
O	0.095400	5.274738	-2.494684
O	-0.007782	5.237466	2.498846
O	-0.819166	-0.009295	-1.258597

O	-4.014925	0.000000	-1.157769
H	-3.526678	0.000000	-2.002667
O	3.704105	0.000000	1.202289
H	3.041806	0.000000	1.926072
O	-3.704105	0.000000	1.202289
H	-3.041806	0.000000	1.926072

(H₂O)₂@ [Mo₈O₈S₈(OH)₂]²⁻
 (Symétrie C₂, (OH)⁻₂ opposées, (H₂O)₂ dans
 le plan du cycle)

50 atomes; Eg: -323.490 eV
 Es: -329.541 eV



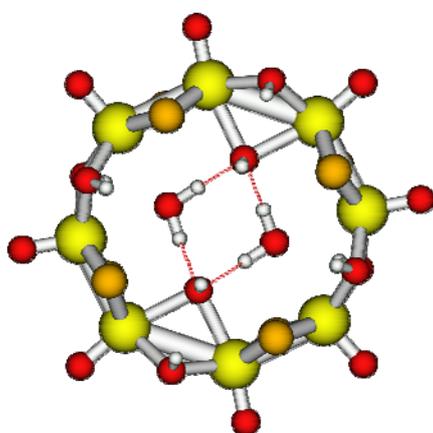
Atomes coordonnées
 X Y Z

Mo	-0.003660	-3.742713	-1.654115
Mo	-0.002384	-3.742279	1.669595
Mo	-0.012776	-1.703632	-3.714352
Mo	-0.012710	-1.701563	3.724976
S	-1.873409	-2.610393	2.583883
S	1.837294	-2.560027	2.550291
S	-1.873665	-2.611878	-2.573196
S	1.835195	-2.556418	-2.534337
O	-0.165454	-2.041248	0.010146
H	-1.127728	-1.862477	0.007664
O	-1.202042	-4.468705	0.006384
H	-2.096432	-4.081053	0.006587
O	1.255727	-4.256568	0.007428
H	2.046815	-3.684594	0.007182
O	0.008004	-2.542352	-5.196551
O	0.004281	-2.542440	5.205634
O	0.029147	-5.223188	-2.511941
O	0.022632	-5.225960	2.522338
Mo	0.003660	3.742713	-1.654115
Mo	0.002384	3.742279	1.669595
Mo	0.012776	1.703632	-3.714352
Mo	0.012710	1.701563	3.724976
S	-1.837294	2.560027	2.550291
S	1.873409	2.610393	2.583883
S	-1.835195	2.556418	-2.534337
S	1.873665	2.611878	-2.573196
O	0.165454	2.041248	0.010146
H	1.127728	1.862477	0.007664
O	-1.255727	4.256568	0.007428
H	-2.046815	3.684594	0.007182
O	1.202042	4.468705	0.006384
H	2.096432	4.081053	0.006587
O	-0.008004	2.542352	-5.196551
O	-0.004281	2.542440	5.205634
O	-0.029147	5.223188	-2.511941
O	-0.022632	5.225960	2.522338
O	0.000000	0.000000	-1.626110

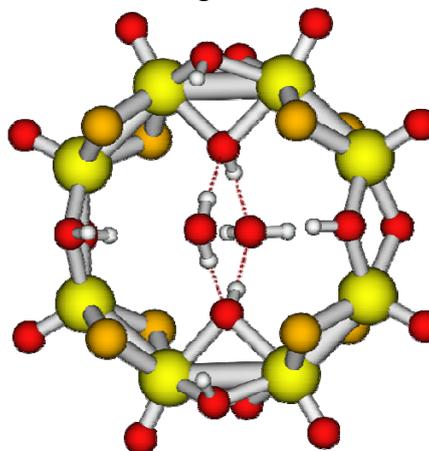
H	-0.599251	-0.802305	-0.688677
H	-0.593791	0.790149	-0.700035
O	-1.231815	0.003355	-3.948978
H	-1.857721	0.004771	-3.191070
O	-1.165528	-0.004313	3.868619
H	-1.982075	-0.005723	3.332248
O	1.194318	0.010276	-3.901109
H	1.998628	0.016409	-3.347559
O	1.197901	-0.003804	3.860761
H	2.026886	-0.004983	3.345255

H	0.100871	-0.787024	-1.008557
H	-0.100871	0.787024	-1.008557
O	0.000000	0.000000	1.641040
H	-0.095009	0.788750	1.023383
H	0.095009	-0.788750	1.023383
O	-1.219846	0.002300	-4.139367
H	-2.003589	0.006989	-3.556091
O	-1.220361	0.002433	4.154907
H	-2.005477	0.007753	3.573701
O	1.219846	-0.002300	-4.139367
H	2.003589	-0.006989	-3.556091
O	1.220361	-0.002433	4.154907
H	2.005477	-0.007753	3.573701

$(\text{H}_2\text{O})_2@[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_2]^{2-}$
(Symétrie C_s , $(\text{OH})_2$ identiques, $(\text{H}_2\text{O})_2$ sont
dans le plan du cycle)
50 atomes; Eg: -323.509 eV
 E_s : -329.620 eV



$(\text{H}_2\text{O})_2@[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_2]^{2-}$
(Symétrie C_2 , $(\text{OH})_2$ identiques, $(\text{H}_2\text{O})_2$
hors du plan du cycle)
50 atomes; Eg: -323.4272 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	-0.008153	-3.744855	-1.656821
Mo	-0.006362	-3.741809	1.667847
Mo	0.001938	-1.707752	-3.714916
Mo	0.000782	-1.696810	3.717241
S	-1.862570	-2.561706	2.548973
S	1.849924	-2.611199	2.580603
S	-1.861827	-2.562537	-2.546767
S	1.850215	-2.615883	-2.576392
O	-0.141019	-2.033547	0.000118
H	-1.096876	-1.826975	0.002874
O	-1.205908	-4.460029	0.004012
H	-2.094997	-4.061199	0.006218
O	1.252646	-4.255495	0.003061
H	2.045316	-3.685090	0.004036
O	-0.027611	-2.540793	-5.199541
O	-0.026860	-2.534124	5.201027
O	-0.031073	-5.224630	-2.515493
O	-0.029678	5.221736	2.528181
Mo	-0.011219	3.739488	-1.656413
Mo	-0.009444	3.738734	1.670420
Mo	0.001919	1.702948	-3.714101
Mo	0.001749	1.712477	3.737820
S	-1.862805	2.564768	2.568113
S	1.848050	2.610710	2.590262
S	-1.862900	2.559952	-2.542905
S	1.848459	2.614539	-2.569473
O	-0.162209	2.024420	0.014250
H	-1.120950	1.829616	0.009648
O	-1.205532	4.460433	0.009744
H	-2.098287	4.069744	0.008945

Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	1.621673	-3.678252	-0.076917
Mo	-1.621673	-3.678252	-0.076917
Mo	3.751036	-1.755857	0.049945
Mo	-3.751036	-1.755857	0.049945
S	-2.572342	-2.415000	-1.859821
S	-2.576228	-2.690411	1.842524
S	2.572342	-2.415000	-1.859821
S	2.576228	-2.690411	1.842524
O	0.000000	-2.116934	0.007987
H	0.000000	-1.488806	-0.750350
O	0.000000	-4.361780	-1.367089
H	0.000000	-3.813364	-2.173036
O	0.000000	-4.362147	1.163693
H	0.000000	-3.827571	1.980780
O	5.257618	-2.558640	0.055083
O	-5.257618	-2.558640	0.055083
O	2.438153	-5.182471	-0.205703
O	-2.438153	-5.182471	-0.205703
Mo	1.621673	3.678252	-0.076917
Mo	-1.621673	3.678252	-0.076917
Mo	3.751036	1.755857	0.049945
Mo	-3.751036	1.755857	0.049945
S	-2.572342	2.415000	-1.859821
S	-2.576228	2.690411	1.842524
S	2.572342	2.415000	-1.859821
S	2.576228	2.690411	1.842524
O	0.000000	2.116934	0.007987
H	0.000000	1.488806	-0.750350
O	0.000000	4.361780	-1.367089
H	0.000000	3.813364	-2.173036

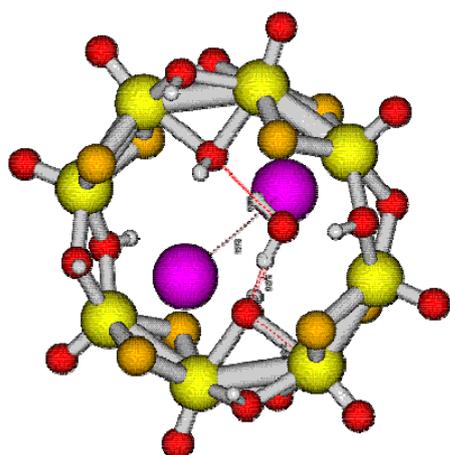
O	1.251348	4.240590	0.008718
H	2.041274	3.666691	0.006425
O	-0.024975	2.540922	-5.196088
O	-0.022795	2.550286	5.220787
O	-0.035898	5.218817	-2.514139
O	-0.033593	5.221731	2.526716
O	0.341121	0.003530	-1.606644
H	0.237439	-0.793592	-1.001957
H	0.216531	0.790638	-0.992703
O	0.322087	-0.011718	1.624074
H	0.202698	0.784592	1.019791
H	0.235063	-0.800175	1.005910
O	-1.214616	0.000105	-4.086176
H	-2.007009	-0.000935	-3.515911
O	-1.216076	0.004628	4.105003
H	-2.008958	0.011070	3.534860
O	1.222702	0.000501	-4.178273
H	1.987756	-0.000962	-3.570890
O	1.221660	0.004479	4.192438
H	1.988927	0.009003	3.586827

O	0.000000	4.362147	1.163693
H	0.000000	3.827571	1.980780
O	5.257618	2.558640	0.055083
O	-5.257618	2.558640	0.055083
O	2.438153	5.182471	-0.205703
O	-2.438153	5.182471	-0.205703
O	0.000000	0.000000	1.972406
H	0.000000	0.777578	1.359670
H	0.000000	-0.777578	1.359670
O	0.000000	0.000000	-1.876102
H	-0.786209	0.000000	-2.455507
H	0.786209	0.000000	-2.455507
O	4.193037	0.000000	-1.086774
H	3.780071	0.000000	-1.970925
O	-4.193037	0.000000	-1.086774
H	-3.780071	0.000000	-1.970925
O	3.696124	0.000000	1.240750
H	3.003193	0.000000	1.938032
O	-3.696124	0.000000	1.240750
H	-3.003193	0.000000	1.938032

$\text{Cs}_2@[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$
(Symétrie C_2 , $(\text{OH})_2$ opposées, (H_2O)
hors du plan du cycle)

49 atomes; E_g : -309.620 eV

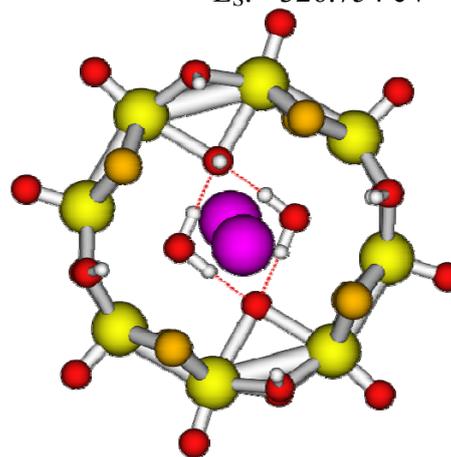
E_s : -312.600 eV



$\text{Cs}_2@[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$
(Symétrie C_2 , $(\text{OH})_2$ opposées, $(\text{H}_2\text{O})_2$
hors du plan du cycle)

52 atomes; E_g : -323.858 eV

E_s : -326.754 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
O	0.000000	0.000000	-1.525806
H	0.051429	-0.812974	-0.903641
H	-0.051429	0.812974	-0.903641
Cs	2.853553	-0.353614	-0.104459
Cs	-2.853553	0.353614	-0.104459
Mo	0.015343	-3.719086	-1.612738
Mo	0.084546	-3.765313	1.675612
Mo	-0.028825	-1.694052	-3.666853
Mo	0.018595	-1.755130	3.735849
S	-1.799543	-2.543904	2.472681
S	1.917731	-2.587786	2.624164
S	-1.872730	-2.531265	-2.429462
S	1.866036	-2.585594	-2.565131
O	0.056564	-1.996267	0.051733
H	-0.875218	-1.848758	0.308138
O	-1.134861	-4.429609	0.054745
H	-2.063895	-4.138313	0.076084
O	1.276265	-4.362797	0.027240
H	2.184799	-4.015301	0.008111
O	-0.087368	-2.593139	-5.096009
O	-0.043495	-2.582712	5.205660
O	-0.022800	-5.153846	-2.517083

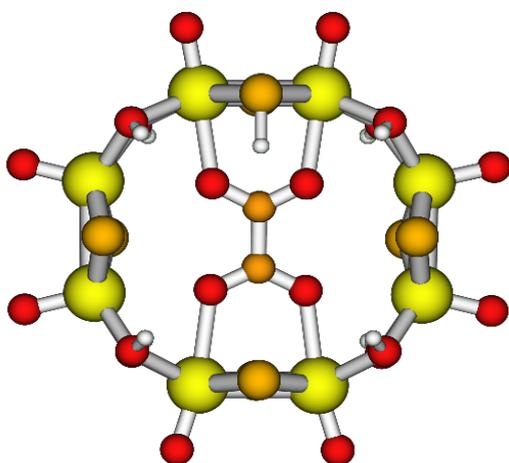
Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
O	0.000000	0.000000	1.609151
H	0.030405	0.814876	1.002544
H	-0.030405	-0.814876	1.002544
O	0.000000	0.000000	-1.591652
H	-0.021845	-0.815388	-0.984100
H	0.021845	0.815388	-0.984100
Cs	2.929930	-0.310741	-0.016033
Cs	-2.929930	0.310741	-0.016033
Mo	0.001989	-3.780572	-1.665114
Mo	0.041882	-3.773929	1.684082
Mo	-0.015088	-1.702454	-3.699686
Mo	0.029639	-1.700678	3.720525
S	-1.825701	-2.596722	2.558792
S	1.889362	-2.569019	2.535592
S	-1.865138	-2.566497	-2.507044
S	1.844842	-2.599670	-2.551487
O	-0.132079	-2.002229	0.008131
H	-1.107596	-2.064087	0.006595
O	-1.151339	-4.455677	0.025721
H	-2.105866	-4.259969	0.039096
O	1.231351	-4.338122	-0.003095
H	2.135889	-3.979378	-0.015066

O	0.048763	-5.179572	2.608027
Mo	-0.015343	3.719086	-1.612738
Mo	-0.084546	3.765313	1.675612
Mo	0.028825	1.694052	-3.666853
Mo	-0.018595	1.755130	3.735849
S	-1.917731	2.587786	2.624164
S	1.799543	2.543904	2.472681
S	-1.866036	2.585594	-2.565131
S	1.872730	2.531265	-2.429462
O	-0.056564	1.996267	0.051733
H	0.875218	1.848758	0.308138
O	-1.276265	4.362797	0.027240
H	-2.184799	4.015301	0.008111
O	1.134861	4.429609	0.054745
H	2.063895	4.138313	0.076084
O	0.087368	2.593139	-5.096009
O	0.043495	2.582712	5.205660
O	0.022800	5.153846	-2.517083
O	-0.048763	5.179572	2.608027
O	-1.189189	0.017487	-4.158498
H	-2.087895	0.037177	-3.783356
O	-1.164731	-0.003960	3.981565
H	-2.081486	-0.005383	3.650336
O	1.189189	-0.017487	-4.158498
H	2.087895	-0.037177	-3.783356
O	1.164731	0.003960	3.981565
H	2.081486	0.005383	3.650336

O	-0.040456	-2.580557	-5.139311
O	0.048063	-2.573862	5.163438
O	-0.011316	-5.204554	-2.584191
O	0.064566	-5.193594	2.607644
Mo	-0.001989	3.780572	-1.665114
Mo	-0.041882	3.773929	1.684082
Mo	0.015088	1.702454	-3.699686
Mo	-0.029639	1.700678	3.720525
S	-1.889362	2.569019	2.535592
S	1.825701	2.596722	2.558792
S	-1.844842	2.599670	-2.551487
S	1.865138	2.566497	-2.507044
O	0.132079	2.002229	0.008131
H	1.107596	2.064087	0.006595
O	-1.231351	4.338122	-0.003095
H	-2.135889	3.979378	-0.015066
O	1.151339	4.455677	0.025721
H	2.105866	4.259969	0.039096
O	0.040456	2.580557	-5.139311
O	-0.048063	2.573862	5.163438
O	0.011316	5.204554	-2.584191
O	-0.064566	5.193594	2.607644
O	-1.188678	0.009799	-4.179689
H	-2.086430	0.017274	-3.800795
O	-1.189470	-0.020511	4.190300
H	-2.082303	-0.043342	3.800590
O	1.188678	-0.009799	-4.179689
H	2.086430	-0.017274	-3.800795
O	1.189470	0.020511	4.190300
H	2.082303	0.043342	3.800590



74 atomes; Eg: -321.009 eV
E_S: -321.862 eV



Atomes

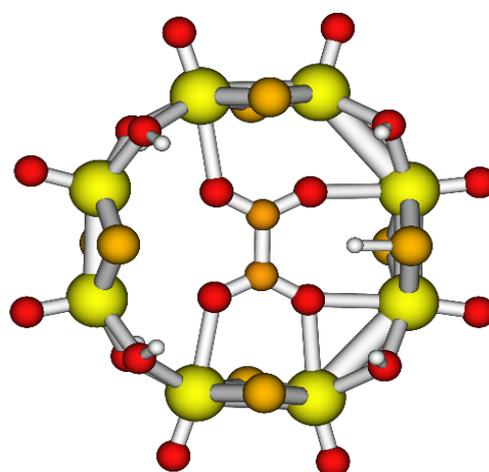
coordonnées

X Y Z

Mo	-3.743362	-0.033721	-1.422613
Mo	3.687521	-0.010995	1.437273
Mo	1.438147	0.063457	-3.936598
Mo	-1.417325	0.030113	3.893804
Mo	-3.746900	-0.032157	1.429247
Mo	3.696498	-0.014337	-1.443728
Mo	-1.416896	0.024325	-3.894063
Mo	1.434124	0.057271	3.937048
S	-3.626909	1.829906	0.001900
S	3.678661	-2.020458	-0.001986
S	-3.622162	-1.899415	0.004681



74 atomes; Eg: -320.892 eV
E_S: -323.712 eV



Atomes

coordonnées

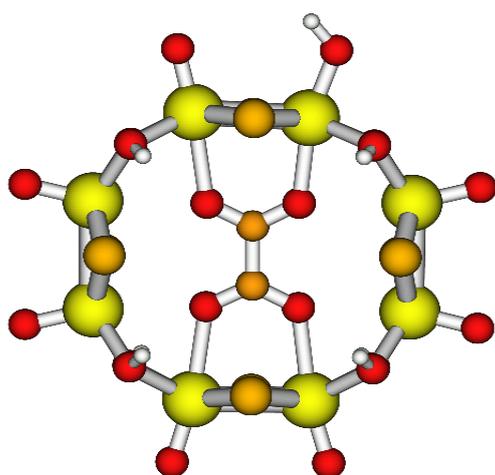
X Y Z

Mo	-3.914720	0.041335	-1.449519
Mo	3.821268	0.013957	1.377841
Mo	1.443616	-0.003865	-3.640077
Mo	-1.436725	-0.021507	3.814124
Mo	-3.831261	0.032458	1.397036
Mo	3.945083	0.057710	-1.462452
Mo	-1.432974	-0.023427	-3.647324
Mo	1.411108	-0.039159	3.776899
S	-3.654951	1.889098	-0.032046
S	3.815927	-1.827569	-0.080575
S	-3.812714	-1.824964	-0.039680

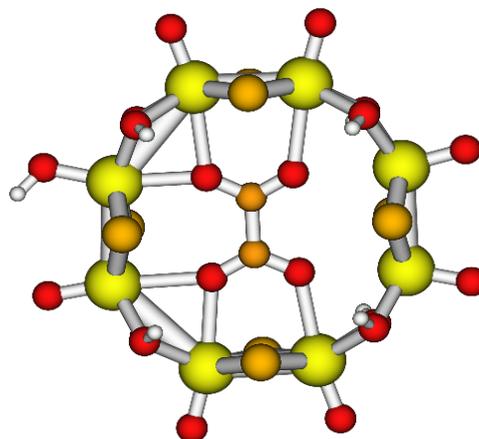
S	3.620484	1.840584	-0.006508
H	2.347145	-2.299781	-0.000540
S	0.046962	-1.799791	-3.734490
S	0.000398	1.862936	3.569988
S	-0.001873	1.858597	-3.557252
S	0.036082	-1.798804	3.730560
O	-5.393915	-0.036599	-1.910482
O	5.362118	-0.157755	1.748249
O	-5.397892	-0.031542	1.911502
O	5.372837	-0.189097	-1.729655
O	1.843664	0.150593	-5.594702
O	-1.849423	0.104284	5.546425
O	-1.831198	0.096641	-5.549497
O	1.845043	0.127010	5.593784
O	2.964648	-1.142724	-3.081372
H	2.699126	-2.062185	-2.875974
O	-2.917227	1.194742	2.971900
H	-2.617645	2.072811	2.661545
O	2.924765	1.236641	-2.930997
H	2.619725	2.112931	-2.617692
O	-2.894023	-1.207391	3.006876
H	-2.569700	-2.085694	2.722174
O	-2.878576	-1.214291	-2.988748
H	-2.547063	-2.087826	-2.697414
O	2.905339	1.235275	2.917241
H	2.598082	2.112637	2.609355
O	-2.917557	1.191930	-2.971344
H	-2.613576	2.068605	-2.661004
O	2.940161	-1.152463	3.062590
H	2.658409	-2.066306	2.852581
O	-1.335262	-0.039471	-1.120342
O	1.387731	-0.150235	1.110588
O	1.389208	-0.154541	-1.130311
O	-1.324875	-0.048769	1.133449
C	0.795103	-0.119442	-0.008813
C	-0.754763	-0.060270	0.002879

S	3.654568	1.886406	-0.029307
S	0.017981	-2.008565	-3.489874
S	-0.003358	1.805415	3.529264
S	-0.006968	1.831749	-3.476869
H	0.018426	-2.131723	-2.134601
S	-0.027233	-1.864020	3.506525
O	-5.565393	0.110128	-1.913075
O	5.451233	0.075284	1.910094
O	-5.466368	0.099284	1.914739
O	5.601353	0.140667	-1.896406
O	1.668538	-0.129796	-5.322199
O	-1.795439	-0.007843	5.483728
O	-1.672368	-0.151305	-5.327383
O	1.842792	-0.054088	5.431806
O	3.126046	-1.143183	-3.017160
H	2.938918	-2.066019	-2.750055
O	-2.911151	1.202424	2.923346
H	-2.589870	2.076777	2.624100
O	2.970881	1.252518	-2.970586
H	2.672786	-2.028800	-2.650436
O	-2.954262	-1.193919	2.902431
H	-2.662511	-2.073895	2.589043
O	-3.080381	-1.181524	-2.984482
H	-2.869579	-2.092306	-2.694513
O	2.891086	1.183810	2.890020
H	2.574093	2.060181	2.592421
O	-2.965536	1.224885	-2.989755
H	-2.673219	2.109203	-2.687377
O	2.902518	-1.222647	2.849954
H	2.599225	-2.093262	2.521761
O	-1.401555	-0.105633	-1.242068
O	1.359946	-0.033272	0.974649
O	1.375725	-0.120017	-1.263419
O	-1.362071	-0.028361	0.995413
C	0.773032	-0.075988	-0.134782
C	-0.787185	-0.070626	-0.120151

$\text{H}@\text{[Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_2(\text{oxalate})]^{2-}$
 (Symétrie D_{2h})
 74 atomes; E_g : -320.957 eV
 E_s : -323.868 eV



$\text{H}@\text{[Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_2(\text{oxalate})]^{2-}$
 (Symétrie D_{2h})
 74 atomes; E_g : -320.858 eV
 E_s : -323.711 eV

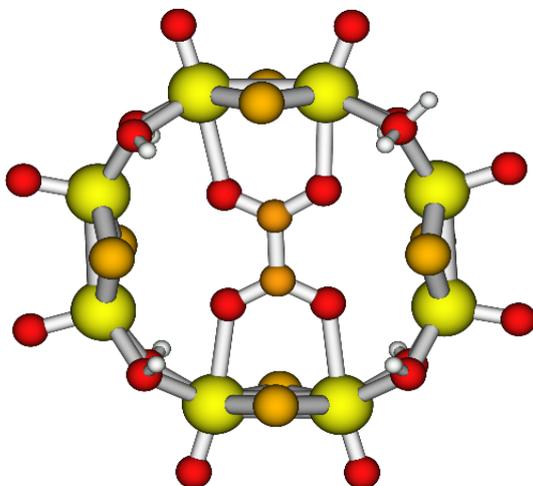


Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	-3.763378	0.004757	-1.429769
Mo	3.775227	0.004943	1.454685
Mo	1.431727	-0.002064	-3.894553
Mo	-1.414936	-0.004780	3.862473
Mo	-3.759956	0.006259	1.417973
Mo	3.650016	0.005987	-1.374146
Mo	-1.418283	-0.009493	-3.864500
Mo	1.434080	-0.006627	3.890915
S	-3.625191	1.871729	-0.009046
S	3.644096	-1.842104	-0.018148
S	-3.644857	-1.859733	-0.004136
S	3.624565	1.854420	-0.008871
S	0.020556	-1.842763	-3.620105
S	0.017192	1.829791	3.612227
S	0.010191	1.830644	-3.618782
S	0.014168	-1.840015	3.602476
O	-5.414379	0.011764	-1.914158
O	5.437811	0.006585	1.855599
O	-5.410032	0.022205	1.903137
O	5.423765	0.007260	-2.017030
H	6.179245	-0.110867	-1.399631
O	1.846472	0.010017	-5.552399
O	-1.833750	0.002306	5.520792
O	-1.844463	-0.017042	-5.520641
O	1.848098	-0.009356	5.549744
O	2.937373	-1.193386	-2.963671
H	2.649358	-2.096409	-2.715693
O	-2.903852	1.202700	2.972696
H	-2.585761	2.078586	2.673258
O	2.929603	1.196134	-2.961743
H	2.642034	2.100508	-2.718074
O	-2.915929	-1.202034	2.966871
H	-2.603597	-2.078282	2.662877
O	-2.918709	-1.210448	-2.972747
H	-2.607112	-2.084747	-2.662763
O	2.932302	1.195800	2.978960
H	2.631531	2.083823	2.697637
O	-2.919984	1.199980	-2.992463
H	-2.609228	2.078060	-2.692102
O	2.937048	-1.199374	2.976852
H	2.638455	-2.083962	2.681682
O	-1.337012	0.000743	-1.142949
O	1.381912	-0.008718	1.105483
O	1.403030	-0.004035	-1.140668
O	-1.331986	-0.002147	1.108163
C	0.799684	-0.005939	-0.009847
C	-0.755418	-0.002661	-0.018772

Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	-3.807649	0.001941	-1.384271
Mo	3.880827	-0.003585	1.436214
Mo	1.434765	0.003541	-3.793492
Mo	-1.453656	0.003190	3.755492
Mo	-3.876388	0.003864	1.458529
Mo	3.850716	0.005722	-1.404843
Mo	-1.415058	-0.004609	-3.781450
Mo	1.356263	-0.005738	3.578867
S	-3.703550	1.866428	0.042342
S	3.738438	-1.861380	0.018519
S	-3.712493	-1.860253	0.045576
S	3.718176	1.860192	0.029708
S	0.018089	-1.837782	-3.514663
S	-0.005368	1.830315	3.413573
S	0.006777	1.828487	-3.497194
S	-0.009483	-1.837382	3.437543
O	-5.446829	0.005271	-1.901621
O	5.521004	0.007189	1.938927
O	-5.529890	0.004721	1.922365
O	5.494065	0.009892	-1.899391
O	1.826776	0.012414	-5.458413
O	-1.708735	0.015352	5.441557
O	-1.827699	-0.012006	-5.441679
O	1.830369	0.006370	5.388656
H	1.144081	-0.069241	6.089561
O	2.958003	-1.190936	-2.920270
H	2.661701	-2.074357	-2.620988
O	-3.011420	1.203565	3.011435
H	-2.732121	2.093868	2.714608
O	2.935116	1.205212	-2.904547
H	2.625999	2.080358	-2.594183
O	-3.020792	-1.196584	3.013928
H	-2.749539	-2.089948	2.719794
O	-2.918907	-1.209770	-2.895493
H	-2.605807	-2.081021	-2.578047
O	2.953984	1.199151	2.951469
H	2.722238	2.108652	2.668738
O	-2.924680	1.200670	-2.912971
H	-2.615077	2.076767	-2.605228
O	2.957522	-1.209886	2.957993
H	2.733429	-2.120538	2.674796
O	-1.357729	-0.000852	-1.027289
O	1.384409	-0.020664	1.225273
O	1.372453	-0.010918	-1.002444
O	-1.396201	-0.007710	1.215755
C	0.770533	-0.012552	0.100078
C	-0.787269	-0.007622	0.097332



74 atomes; Eg: -320.599 eV
E_S : -323.822 eV

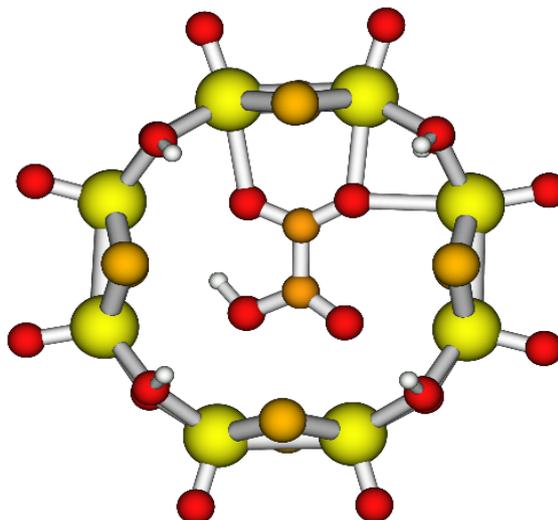


Atomes coordonnées
X Y Z

Mo	-3.746938	-0.000193	-1.380408
Mo	3.787060	-0.022250	1.332632
Mo	1.445067	-0.003544	-3.871771
Mo	-1.493461	0.002512	3.860366
Mo	-3.832769	-0.007011	1.458787
Mo	3.860085	-0.003798	-1.490643
Mo	-1.400606	0.000397	-3.827603
Mo	1.330828	-0.028927	3.784099
S	-3.661681	1.864012	0.048468
S	3.714585	-1.871312	-0.044890
S	-3.650152	-1.867873	0.041825
S	3.732293	1.852711	-0.065080
S	0.028166	-1.839399	-3.582161
S	-0.063092	1.832249	3.584188
S	0.032352	1.828384	-3.552204
S	-0.064675	-1.856306	3.601012
O	-5.385735	-0.005542	-1.903371
O	5.384920	0.029043	1.969534
O	-5.494685	-0.006331	1.896649
O	5.514113	-0.018072	-1.938735
O	1.825619	0.014315	-5.538540
O	-1.854530	0.014734	5.531605
O	-1.831377	0.003456	-5.482577
O	1.827283	0.010553	5.420767
O	2.956314	-1.201402	-2.986882
H	2.659079	-2.084081	-2.685873
O	-3.021409	1.195858	3.035314
H	-2.719590	2.078536	2.738868
O	2.955678	1.188439	-2.981322
H	2.659883	2.067458	-2.668144
O	-3.012027	-1.208815	3.024111
H	-2.710084	-2.091354	2.727807
O	-2.871954	-1.207031	-2.905947
H	-2.546460	-2.076501	-2.595671
O	2.993854	1.398047	3.011002
H	3.678266	1.591773	3.693821
H	2.678653	2.281193	2.708243
O	-2.881214	1.204747	-2.919481
H	-2.564107	2.078882	-2.614753
O	2.881412	-1.162182	2.905603
H	2.594298	-2.050011	2.608680



74 atomes; Eg: -321.120 eV
E_S : -323.920 eV



Atomes coordonnées
X Y Z

Mo	-3.872644	-0.016341	-1.406980
Mo	3.803831	-0.004300	1.383004
Mo	1.472173	0.001858	-3.826785
Mo	-1.499729	-0.015536	3.961864
Mo	-3.970725	0.006452	1.490841
Mo	3.932215	-0.014931	-1.496437
Mo	-1.409199	-0.021383	-3.805417
Mo	1.402061	-0.018588	3.859903
S	-3.802451	1.834464	0.032255
S	3.712383	-1.860193	-0.052064
S	-3.620241	-1.817573	0.071139
S	3.797690	1.850332	-0.065648
S	0.048017	-1.845326	-3.576070
S	-0.055399	1.802863	3.581918
S	0.017503	1.821553	-3.540302
S	-0.065241	-1.803557	3.515513
O	-5.508298	-0.096897	-1.902090
O	5.423982	-0.041318	1.952330
O	-5.620323	-0.072880	1.919854
O	5.591057	-0.065992	-1.937122
O	1.837396	0.028731	-5.498637
O	-1.843591	-0.034444	5.629946
O	-1.817873	-0.007522	-5.465132
O	1.832355	-0.055991	5.508580
O	3.077230	-1.198310	-3.070405
H	2.797907	-2.090909	-2.779878
O	-2.983810	1.159174	2.990596
H	-2.752956	2.082057	2.757413
O	3.063433	1.196860	-3.038042
H	2.782209	2.079655	-2.720789
O	-2.921515	-1.171943	2.918260
H	-2.630543	-2.058319	2.621997
O	-2.933218	-1.212919	-2.908173
H	-2.645998	-2.101259	-2.616078
O	2.888077	1.177673	2.937873
H	2.607333	2.075474	2.664990
O	-2.946776	1.170162	-2.915644
H	-2.668169	2.064881	-2.631559
O	2.824570	-1.208175	2.868541
H	2.503384	-2.078273	2.552570
O	-1.306672	-0.020458	-1.181472

O	-1.323484	0.017766	-1.007349
O	1.434915	0.145395	1.222019
O	1.374749	-0.005992	-1.020651
O	-1.354397	0.008139	1.240298
C	0.809177	0.062787	0.098043
C	-0.754220	0.029013	0.121141

O	1.432059	0.137672	0.947078
O	1.524950	-0.016106	-1.302571
O	-1.116124	0.618755	0.933382
H	-0.380804	0.922511	1.556059
C	0.922388	0.109905	-0.206725
C	-0.593663	0.239292	-0.217059

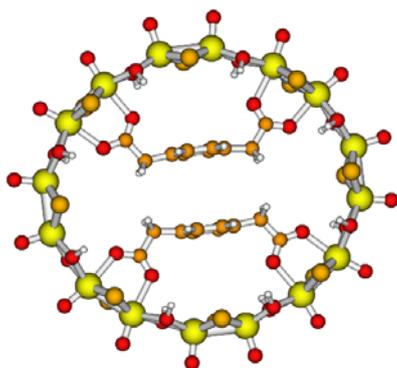
Annexe 5



(Symétrie D_{2h})

124 atomes; Eg: -833.9111 eV

E_s : -850.2749 eV



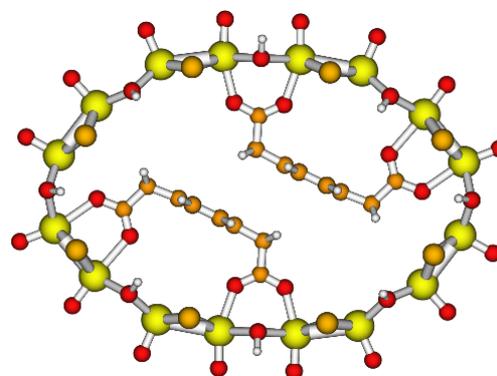
Atomes coordonnées
X Y Z

Mo	0.000000	7.680676	1.418965
Mo	0.000000	6.337859	4.617098
Mo	0.000000	4.510462	6.784754
Mo	0.000000	1.424518	8.415085
Mo	0.000000	-7.680676	-1.418965
Mo	0.000000	-6.337859	-4.617098
Mo	0.000000	-4.510462	-6.784754
Mo	0.000000	-1.424518	-8.415085
Mo	0.000000	7.680676	-1.418965
Mo	0.000000	6.337859	-4.617098
Mo	0.000000	4.510462	-6.784754
Mo	0.000000	1.424518	-8.415085
Mo	0.000000	-7.680676	-1.418965
Mo	0.000000	-6.337859	-4.617098
Mo	0.000000	-4.510462	-6.784754
Mo	0.000000	-1.424518	-8.415085
S	1.817657	7.221226	0.000000
S	-1.817657	7.221226	0.000000
S	1.818465	0.000000	7.962475
S	-1.818465	0.000000	7.962475
S	1.817657	-7.221226	0.000000
S	-1.817657	-7.221226	0.000000
S	1.818465	0.000000	-7.962475
S	-1.818465	0.000000	-7.962475
S	1.881613	5.342051	5.633957
S	-1.881613	5.342051	5.633957
S	1.881613	-5.342051	5.633957
S	-1.881613	-5.342051	5.633957
S	1.881613	5.342051	-5.633957
S	-1.881613	5.342051	-5.633957
S	1.881613	-5.342051	-5.633957
S	-1.881613	-5.342051	-5.633957



(Symétrie C_{2h})

124 atomes; Eg: -833.3602 eV



Atomes coordonnées
X Y Z

Mo	4.124187	7.440654	0.000000
Mo	1.849649	9.162936	0.000000
O	2.684594	10.646620	0.000000
Mo	-1.530224	9.334512	0.000000
Mo	-3.727811	7.524718	0.000000
Mo	-5.743204	4.676592	0.000000
Mo	-6.266108	1.844865	0.000000
Mo	-6.405337	-1.657700	0.000000
Mo	-6.038475	-4.513262	0.000000
S	2.746979	7.955227	-1.824167
S	2.746979	7.955227	1.824167
S	-2.552692	8.354389	-1.878917
S	-2.552692	8.354389	1.878917
S	-5.671858	3.215274	-1.827712
S	-5.671858	3.215274	1.827712
S	-5.917656	-3.083739	-1.835547
S	-5.917656	-3.083739	1.835547
O	5.394580	8.575314	0.000000
O	-2.140419	10.939740	0.000000
O	-5.096629	8.549344	0.000000
O	-7.303804	5.364769	0.000000
O	-7.985841	1.865451	0.000000
O	-8.120137	-1.580231	0.000000
O	-7.611055	-5.179405	0.000000
O	4.805138	5.820355	-1.160586
H	4.565320	5.651294	-2.089459
O	4.805138	5.820355	1.160586
H	4.565320	5.651294	2.089459
O	0.223740	9.681985	-1.246254
H	0.156719	9.091918	-2.021405
O	0.223740	9.681985	1.246254

S	-1.881613	-5.342051	-5.633957	H	0.156719	9.091918	2.021405
O	0.000000	9.355188	1.724172	O	-4.567160	5.971309	-1.217078
O	0.000000	7.898493	5.325929	H	-4.015338	5.568122	-1.911289
O	0.000000	5.455030	8.217751	O	-4.567160	5.971309	1.217078
O	0.000000	1.740365	10.088471	H	-4.015338	5.568122	1.911289
O	0.000000	-9.355188	1.724172	O	-6.312023	0.075795	-1.332856
O	0.000000	-7.898493	5.325929	H	-7.201550	0.117146	-1.733310
O	0.000000	-5.455030	8.217751	O	-6.312023	0.075795	1.332856
O	0.000000	-1.740365	10.088471	H	-7.201550	0.117146	1.733310
O	0.000000	9.355188	-1.724172	Mo	-4.124187	-7.440654	0.000000
O	0.000000	7.898493	-5.325929	Mo	-1.849649	-9.162936	0.000000
O	0.000000	5.455030	-8.217751	O	-2.684594	-10.646620	0.000000
O	0.000000	1.740365	-10.088471	Mo	1.530224	-9.334512	0.000000
O	0.000000	-9.355188	-1.724172	Mo	3.727811	-7.524718	0.000000
O	0.000000	-7.898493	-5.325929	Mo	5.743204	-4.676592	0.000000
O	0.000000	-5.455030	-8.217751	Mo	6.266108	-1.844865	0.000000
O	0.000000	-1.740365	-10.088471	Mo	6.405337	1.657700	0.000000
O	1.236915	6.879450	2.922466	Mo	6.038475	4.513262	0.000000
H	1.874065	6.197010	2.643185	S	-2.746979	-7.955227	1.824167
O	-1.236915	6.879450	2.922466	S	-2.746979	-7.955227	-1.824167
H	-1.874065	6.197010	2.643185	S	2.552692	-8.354389	1.878917
O	1.231532	2.912488	7.594880	S	2.552692	-8.354389	-1.878917
H	1.932518	2.602630	6.993750	S	5.671858	-3.215274	1.827712
O	-1.231532	2.912488	7.594880	S	5.671858	-3.215274	-1.827712
H	-1.932518	2.602630	6.993750	S	5.917656	3.083739	1.835547
O	1.236915	-6.879450	2.922466	S	5.917656	3.083739	-1.835547
H	1.874065	-6.197010	2.643185	O	-5.394580	-8.575314	0.000000
O	-1.236915	-6.879450	2.922466	O	2.140419	-10.939740	0.000000
H	-1.874065	-6.197010	2.643185	O	5.096629	-8.549344	0.000000
O	1.231532	-2.912488	7.594880	O	7.303804	-5.364769	0.000000
H	1.932518	-2.602630	6.993750	O	7.985841	-1.865451	0.000000
O	-1.231532	-2.912488	7.594880	O	8.120137	1.580231	0.000000
H	-1.932518	-2.602630	6.993750	O	7.611055	5.179405	0.000000
O	1.236915	6.879450	-2.922466	O	-4.805138	-5.820355	1.160586
H	1.874065	6.197010	-2.643185	H	-4.565320	-5.651294	2.089459
O	-1.236915	6.879450	-2.922466	O	-4.805138	-5.820355	-1.160586
H	-1.874065	6.197010	-2.643185	H	-4.565320	-5.651294	-2.089459
O	1.231532	2.912488	-7.594880	O	-0.223740	-9.681985	1.246254
H	1.932518	2.602630	-6.993750	H	-0.156719	-9.091918	2.021405
O	-1.231532	2.912488	-7.594880	O	-0.223740	-9.681985	-1.246254
H	-1.932518	2.602630	-6.993750	H	-0.156719	-9.091918	-2.021405
O	1.236915	-6.879450	-2.922466	O	4.567160	-5.971309	1.217078
H	1.874065	-6.197010	-2.643185	H	4.015338	-5.568122	1.911289
O	-1.236915	-6.879450	-2.922466	O	4.567160	-5.971309	-1.217078
H	-1.874065	-6.197010	-2.643185	H	4.015338	-5.568122	-1.911289
O	1.231532	-2.912488	-7.594880	O	6.312023	-0.075795	1.332856
H	1.932518	-2.602630	-6.993750	H	7.201550	-0.117146	1.733310
O	-1.231532	-2.912488	-7.594880	O	6.312023	-0.075795	-1.332856
H	-1.932518	-2.602630	-6.993750	H	7.201550	-0.117146	-1.733310
O	0.000000	4.351812	3.316537	O	0.175985	-7.418135	0.000000
O	0.000000	2.911780	5.077048	O	1.879508	-5.929039	0.000000
O	0.000000	4.351812	-3.316537	O	4.171061	-1.113894	0.000000
O	0.000000	2.911780	-5.077048	O	4.274095	1.155195	0.000000
C	0.000000	3.192464	3.830415	C	0.654214	-6.218920	0.000000
C	0.000000	3.192464	-3.830415	C	-0.410522	-5.105517	0.000000
C	0.000000	1.955349	2.918945	H	-1.049359	-5.286731	0.880397
H	0.872793	1.361010	3.226284	H	-1.049359	-5.286731	-0.880397
H	-0.872793	1.361010	3.226284	C	0.148977	-3.709414	0.000000
C	0.000000	1.955349	-2.918945	C	0.448044	-3.055110	1.204821
H	0.872793	1.361010	-3.226284	H	0.213146	-3.546656	2.154894
H	-0.872793	1.361010	-3.226284	C	0.448044	-3.055110	-1.204821
C	0.000000	2.138501	1.422021	H	0.213146	-3.546656	-2.154894
C	1.199588	2.171771	0.697724	C	1.059283	-1.798753	1.204466
H	2.150554	2.149664	1.235724	H	1.302364	-1.311882	2.154479
C	1.199588	2.171771	-0.697724	C	1.059283	-1.798753	-1.204466
H	2.150554	2.149664	-1.235724	H	1.302364	-1.311882	-2.154479
C	0.000000	2.138501	-1.422021	C	1.389421	-1.158407	0.000000
C	-1.199588	2.171771	-0.697724	C	2.121089	0.158338	0.000000
H	-2.150554	2.149664	-1.235724	H	1.850130	0.769447	0.876586
C	-1.199588	2.171771	0.697724	H	1.850130	0.769447	-0.876586
H	-2.150554	2.149664	1.235724	C	3.652156	0.040824	0.000000
O	0.000000	-4.351812	3.316537	O	-0.175985	7.418135	0.000000
O	0.000000	-2.911780	5.077048	O	-1.879508	5.929039	0.000000
O	0.000000	-4.351812	-3.316537	O	-4.171061	1.113894	0.000000
O	0.000000	-2.911780	-5.077048	O	-4.274095	-1.155195	0.000000
C	0.000000	-3.192464	3.830415	C	-0.654214	6.218920	0.000000

C	0.000000	-3.192464	-3.830415
C	0.000000	-1.955349	2.918945
H	0.872793	-1.361010	3.226284
H	-0.872793	-1.361010	3.226284
C	0.000000	-1.955349	-2.918945
H	0.872793	-1.361010	-3.226284
H	-0.872793	-1.361010	-3.226284
C	0.000000	-2.138501	1.422021
C	1.199588	-2.171771	0.697724
H	2.150554	-2.149664	1.235724
C	1.199588	-2.171771	-0.697724
H	2.150554	-2.149664	-1.235724
C	0.000000	-2.138501	-1.422021
C	-1.199588	-2.171771	-0.697724
H	-2.150554	-2.149664	-1.235724
C	-1.199588	-2.171771	0.697724
H	-2.150554	-2.149664	1.235724

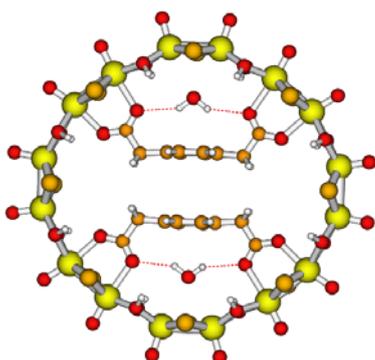
C	0.410522	5.105517	0.000000
H	1.049359	5.286731	-0.880397
H	1.049359	5.286731	0.880397
C	-0.148977	3.709414	0.000000
C	-0.448044	3.055110	-1.204821
H	-0.213146	3.546656	-2.154894
C	-0.448044	3.055110	1.204821
H	-0.213146	3.546656	2.154894
C	-1.059283	1.798753	-1.204466
H	-1.302364	1.311882	-2.154479
C	-1.059283	1.798753	1.204466
H	-1.302364	1.311882	2.154479
C	-1.389421	1.158407	0.000000
C	-2.121089	-0.158338	0.000000
H	-1.850130	-0.769447	-0.876586
H	-1.850130	-0.769447	0.876586
C	-3.652156	-0.040824	0.000000



(Symétrie D_{2h}^a)

130 atomes; E_g : -862.0788 eV

E_s : -878.7957 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z

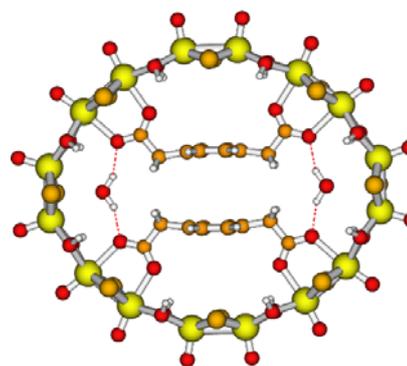
Mo	0.000000	7.983935	1.422819
Mo	0.000000	6.382185	4.511444
Mo	0.000000	4.528575	6.666064
Mo	0.000000	1.428137	8.301865
Mo	0.000000	-7.983935	1.422819
Mo	0.000000	-6.382185	4.511444
Mo	0.000000	-4.528575	6.666064
Mo	0.000000	-1.428137	8.301865
Mo	0.000000	7.983935	-1.422819
Mo	0.000000	6.382185	-4.511444
Mo	0.000000	4.528575	-6.666064
Mo	0.000000	1.428137	-8.301865
Mo	0.000000	-7.983935	-1.422819
Mo	0.000000	-6.382185	-4.511444
Mo	0.000000	-4.528575	-6.666064
Mo	0.000000	-1.428137	-8.301865
S	1.857147	7.773771	0.000000
S	-1.857147	7.773771	0.000000
S	1.815668	0.000000	7.841709
S	-1.815668	0.000000	7.841709
S	1.857147	-7.773771	0.000000
S	-1.857147	-7.773771	0.000000
S	1.815668	0.000000	-7.841709
S	-1.815668	0.000000	-7.841709



(Symétrie D_{2h}^b)

130 atomes; E_g : -862.2494 eV

E_s : -878.5985 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z

Mo	0.000000	7.520072	1.429745
Mo	0.000000	6.168276	4.636823
Mo	0.000000	4.374101	6.842725
Mo	0.000000	1.426963	8.760510
Mo	0.000000	-7.520072	1.429745
Mo	0.000000	-6.168276	4.636823
Mo	0.000000	-4.374101	6.842725
Mo	0.000000	-1.426963	8.760510
Mo	0.000000	7.520072	-1.429745
Mo	0.000000	6.168276	-4.636823
Mo	0.000000	4.374101	-6.842725
Mo	0.000000	1.426963	-8.760510
Mo	0.000000	-7.520072	-1.429745
Mo	0.000000	-6.168276	-4.636823
Mo	0.000000	-4.374101	-6.842725
Mo	0.000000	-1.426963	-8.760510
S	1.815627	7.078704	0.000000
S	-1.815627	7.078704	0.000000
S	1.859080	0.000000	8.586257
S	-1.859080	0.000000	8.586257
S	1.815627	-7.078704	0.000000
S	-1.815627	-7.078704	0.000000
S	1.859080	0.000000	-8.586257
S	-1.859080	0.000000	-8.586257

S	1.878619	5.356612	5.504023	S	1.874046	5.168160	5.650776
S	-1.878619	5.356612	5.504023	S	-1.874046	5.168160	5.650776
S	1.878619	-5.356612	5.504023	S	1.874046	-5.168160	5.650776
S	-1.878619	-5.356612	5.504023	S	-1.874046	-5.168160	5.650776
S	1.878619	5.356612	-5.504023	S	1.874046	5.168160	-5.650776
S	-1.878619	5.356612	-5.504023	S	-1.874046	5.168160	-5.650776
S	1.878619	-5.356612	-5.504023	S	1.874046	-5.168160	-5.650776
S	-1.878619	-5.356612	-5.504023	S	-1.874046	-5.168160	-5.650776
O	0.000000	9.617979	1.905935	O	0.000000	9.185869	1.774980
O	0.000000	7.902530	5.293003	O	0.000000	7.730792	5.339394
O	0.000000	5.479141	8.095713	O	0.000000	5.399336	8.212988
O	0.000000	1.731927	9.977081	O	0.000000	1.948213	10.382719
O	0.000000	-9.617979	1.905935	O	0.000000	-9.185869	1.774980
O	0.000000	-7.902530	5.293003	O	0.000000	-7.730792	5.339394
O	0.000000	-5.479141	8.095713	O	0.000000	-5.399336	8.212988
O	0.000000	-1.731927	9.977081	O	0.000000	-1.948213	10.382719
O	0.000000	9.617979	-1.905935	O	0.000000	9.185869	-1.774980
O	0.000000	7.902530	-5.293003	O	0.000000	7.730792	-5.339394
O	0.000000	5.479141	-8.095713	O	0.000000	5.399336	-8.212988
O	0.000000	1.731927	-9.977081	O	0.000000	1.948213	-10.382719
O	0.000000	-9.617979	-1.905935	O	0.000000	-9.185869	-1.774980
O	0.000000	-7.902530	-5.293003	O	0.000000	-7.730792	-5.339394
O	0.000000	-5.479141	-8.095713	O	0.000000	-5.399336	-8.212988
O	0.000000	-1.731927	-9.977081	O	0.000000	-1.948213	-10.382719
O	1.215900	6.994135	2.839089	O	1.231371	6.710848	2.932233
H	1.914861	6.403734	2.506827	H	1.897877	6.055971	2.656411
O	-1.215900	6.994135	2.839089	O	-1.231371	6.710848	2.932233
H	-1.914861	6.403734	2.506827	H	-1.897877	6.055971	2.656411
O	1.228596	2.929657	7.498706	O	1.211599	2.812806	7.724266
H	1.947406	2.625762	6.916319	H	1.948566	2.443917	7.204268
O	-1.228596	2.929657	7.498706	O	-1.211599	2.812806	7.724266
H	-1.947406	2.625762	6.916319	H	-1.948566	2.443917	7.204268
O	1.215900	-6.994135	2.839089	O	1.231371	-6.710848	2.932233
H	1.914861	-6.403734	2.506827	H	1.897877	-6.055971	2.656411
O	-1.215900	-6.994135	2.839089	O	-1.231371	-6.710848	2.932233
H	-1.914861	-6.403734	2.506827	H	-1.897877	-6.055971	2.656411
O	1.228596	-2.929657	7.498706	O	1.211599	-2.812806	7.724266
H	1.947406	-2.625762	6.916319	H	1.948566	-2.443917	7.204268
O	-1.228596	-2.929657	7.498706	O	-1.211599	-2.812806	7.724266
H	-1.947406	-2.625762	6.916319	H	-1.948566	-2.443917	7.204268
O	1.215900	6.994135	-2.839089	O	1.231371	6.710848	-2.932233
H	1.914861	6.403734	-2.506827	H	1.897877	6.055971	-2.656411
O	-1.215900	6.994135	-2.839089	O	-1.231371	6.710848	-2.932233
H	-1.914861	6.403734	-2.506827	H	-1.897877	6.055971	-2.656411
O	1.228596	-2.929657	-7.498706	O	1.211599	2.812806	-7.724266
H	1.947406	2.625762	-6.916319	H	1.948566	2.443917	-7.204268
O	-1.228596	2.929657	-7.498706	O	-1.211599	2.812806	-7.724266
H	-1.947406	2.625762	-6.916319	H	-1.948566	2.443917	-7.204268
O	1.215900	-6.994135	-2.839089	O	1.231371	-6.710848	-2.932233
H	1.914861	-6.403734	-2.506827	H	1.897877	-6.055971	-2.656411
O	-1.215900	-6.994135	-2.839089	O	-1.231371	-6.710848	-2.932233
H	-1.914861	-6.403734	-2.506827	H	-1.897877	-6.055971	-2.656411
O	1.228596	-2.929657	-7.498706	O	1.211599	-2.812806	-7.724266
H	1.947406	-2.625762	-6.916319	H	1.948566	-2.443917	-7.204268
O	-1.228596	-2.929657	-7.498706	O	-1.211599	-2.812806	-7.724266
H	-1.947406	-2.625762	-6.916319	H	-1.948566	-2.443917	-7.204268
O	0.000000	4.299615	3.171737	O	0.000000	4.185507	3.353294
O	0.000000	2.938018	4.999289	O	0.000000	2.710032	5.091074
O	0.000000	4.299615	-3.171737	O	0.000000	4.185507	-3.353294
O	0.000000	2.938018	-4.999289	O	0.000000	2.710032	-5.091074
C	0.000000	3.166956	3.743289	C	0.000000	3.021280	3.846340
C	0.000000	3.166956	-3.743289	C	0.000000	3.021280	-3.846340
C	0.000000	1.872207	2.915011	C	0.000000	1.806479	2.905646
H	0.873968	1.301143	3.258529	H	0.878767	1.205465	3.191388
H	-0.873968	1.301143	3.258529	H	-0.878767	1.205465	3.191388
C	0.000000	1.872207	-2.915011	C	0.000000	1.806479	-2.905646
H	0.873968	1.301143	-3.258529	H	0.878767	1.205465	-3.191388
H	-0.873968	1.301143	-3.258529	H	-0.878767	1.205465	-3.191388
C	0.000000	1.977405	1.416977	C	0.000000	2.031954	1.416819
C	1.202663	1.996522	0.696855	C	1.205005	2.078938	0.698386
H	2.151206	1.985301	1.238733	H	2.156046	2.057539	1.241481
C	1.202663	1.996522	-0.696855	C	1.205005	2.078938	-0.698386
H	2.151206	1.985301	-1.238733	H	2.156046	2.057539	-1.241481
C	0.000000	1.977405	-1.416977	C	0.000000	2.031954	-1.416819
C	-1.202663	1.996522	-0.696855	C	-1.205005	2.078938	-0.698386
H	-2.151206	1.985301	-1.238733	H	-2.156046	2.057539	-1.241481

C	-1.202663	1.996522	0.696855
H	-2.151206	1.985301	1.238733
O	0.000000	-4.299615	3.171737
O	0.000000	-2.938018	4.999289
O	0.000000	-4.299615	-3.171737
O	0.000000	-2.938018	-4.999289
C	0.000000	-3.166956	3.743289
C	0.000000	-3.166956	-3.743289
C	0.000000	-1.872207	2.915011
H	0.873968	-1.301143	3.258529
H	-0.873968	-1.301143	3.258529
C	0.000000	-1.872207	-2.915011
H	0.873968	-1.301143	-3.258529
H	-0.873968	-1.301143	-3.258529
C	0.000000	-1.977405	1.416977
C	1.202663	-1.996522	0.696855
H	2.151206	-1.985301	1.238733
C	1.202663	-1.996522	-0.696855
H	2.151206	-1.985301	-1.238733
C	0.000000	-1.977405	-1.416977
C	-1.202663	-1.996522	-0.696855
H	-2.151206	-1.985301	-1.238733
C	-1.202663	-1.996522	0.696855
H	-2.151206	-1.985301	1.238733
O	0.000000	5.116306	0.000000
H	0.000000	4.519915	0.779648
H	0.000000	4.519915	-0.779648
O	0.000000	-5.116306	0.000000
H	0.000000	-4.519915	0.779648
H	0.000000	-4.519915	-0.779648

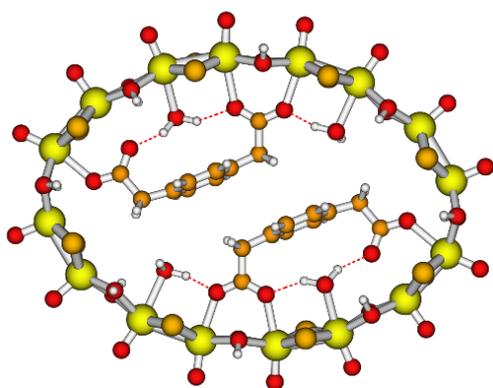
C	-1.205005	2.078938	0.698386
H	-2.156046	2.057539	1.241481
O	0.000000	-4.185507	3.353294
O	0.000000	-2.710032	5.091074
O	0.000000	-4.185507	-3.353294
O	0.000000	-2.710032	-5.091074
C	0.000000	-3.021280	3.846340
C	0.000000	-3.021280	-3.846340
C	0.000000	-1.806479	2.905646
H	0.878767	-1.205465	3.191388
H	-0.878767	-1.205465	3.191388
C	0.000000	-1.806479	-2.905646
H	0.878767	-1.205465	-3.191388
H	-0.878767	-1.205465	-3.191388
C	0.000000	-2.031954	1.416819
C	1.205005	-2.078938	0.698386
H	2.156046	-2.057539	1.241481
C	1.205005	-2.078938	-0.698386
H	2.156046	-2.057539	-1.241481
C	0.000000	-2.031954	-1.416819
C	-1.205005	-2.078938	-0.698386
H	-2.156046	-2.057539	-1.241481
C	-1.205005	-2.078938	0.698386
H	-2.156046	-2.057539	1.241481
O	0.000000	0.000000	5.940943
H	0.000000	0.819887	5.393106
H	0.000000	-0.819887	5.393106
O	0.000000	0.000000	-5.940943
H	0.000000	0.819887	-5.393106
H	0.000000	-0.819887	-5.393106



(Symétrie C_i^c)

136 atomes; Eg: -891.2203 eV

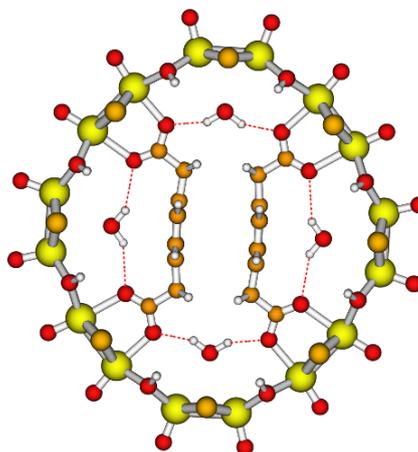
E_S : -908.3604 eV



(Symétrie D_{2h}^d)

130 atomes; Eg: -890.2214 eV

E_S : -907.047 eV



Atomes	coordonnées			Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z		X	Y	Z
O	-2.315944	-4.488561	-0.832250	Mo	0.000000	7.870911	1.428733
H	-2.429606	-3.640247	-1.374635	Mo	0.000000	6.242844	4.541204
H	-2.841588	-4.336572	-0.025336	Mo	0.000000	4.400708	6.723917
O	2.534688	-2.260819	3.978868	Mo	0.000000	1.432329	8.637191
H	1.761756	-2.880223	3.882173	Mo	0.000000	-7.870911	1.428733
H	2.326018	-1.375975	3.590989	Mo	0.000000	-6.242844	4.541204
O	2.315944	4.488561	0.832250	Mo	0.000000	-4.400708	6.723917
H	2.429606	3.640247	1.374635	Mo	0.000000	-1.432329	8.637191
H	2.841588	4.336572	0.025336	Mo	0.000000	7.870911	-1.428733
O	-2.534688	2.260819	-3.978868	Mo	0.000000	6.242844	-4.541204
H	-1.761756	2.880223	-3.882173	Mo	0.000000	4.400708	-6.723917
H	-2.326018	1.375975	-3.590989	Mo	0.000000	1.432329	-8.637191
Mo	2.827840	8.047773	-0.624295	Mo	0.000000	-7.870911	-1.428733
Mo	1.413688	8.721277	-3.022401	Mo	0.000000	-6.242844	-4.541204
O	1.930086	10.336655	-3.167424	Mo	0.000000	-4.400708	-6.723917
Mo	-0.739140	7.609326	-5.425964	Mo	0.000000	-1.432329	-8.637191
Mo	-2.257340	5.325088	-6.220995	S	1.857261	7.681225	0.000000
Mo	-3.532164	2.054470	-6.139352	S	-1.857261	7.681225	0.000000
Mo	-4.074964	-0.696601	-5.441819	S	1.856821	0.000000	8.458652
Mo	-4.252701	-3.807683	-3.871357	S	-1.856821	0.000000	8.458652
Mo	-3.878058	-6.030368	-2.061624	S	1.857261	-7.681225	0.000000
S	3.397829	7.448113	-2.827953	S	-1.857261	-7.681225	0.000000
S	0.542429	8.524453	-0.836142	S	1.856821	0.000000	-8.458652
S	0.009786	5.801779	-6.733458	S	-1.856821	0.000000	-8.458652
S	-2.878844	6.993771	-4.665785	S	1.873895	5.210730	5.536853
S	-2.143608	0.180328	-6.466776	S	-1.873895	5.210730	5.536853
S	-5.255531	1.209442	-4.744046	S	1.873895	-5.210730	5.536853
S	-2.492204	-5.394532	-3.838755	S	-1.873895	-5.210730	5.536853
S	-5.386269	-4.241184	-1.828763	S	1.873895	5.210730	-5.536853
O	3.634369	9.509940	-0.288990	S	-1.873895	5.210730	-5.536853
O	-1.048892	8.843599	-6.576767	S	1.873895	-5.210730	-5.536853
O	-3.041374	5.838823	-7.645018	S	-1.873895	-5.210730	-5.536853
O	-4.343142	2.217673	-7.636415	O	0.000000	9.504214	1.912147
O	-4.994263	-1.266973	-6.770676	O	0.000000	7.756217	5.335140
O	-5.314560	-4.454055	-5.046693	O	0.000000	5.409189	8.107673
O	-4.852163	-7.274522	-2.715809	O	0.000000	1.942930	10.263086
O	4.089830	6.461038	-0.063287	O	0.000000	-9.504214	1.912147
H	4.859735	6.208306	-0.602480	O	0.000000	-7.756217	5.335140
O	2.313187	7.325085	1.290345	O	0.000000	-5.409189	8.107673
H	1.393867	7.042433	1.441500	O	0.000000	-1.942930	10.263086
O	1.350363	8.133422	-5.048212	O	0.000000	9.504214	-1.912147
H	1.906600	7.350816	-5.220078	O	0.000000	7.756217	-5.335140
O	-0.583309	8.906877	-3.681801	O	0.000000	5.409189	-8.107673
H	-1.224424	8.606219	-3.010928	O	0.000000	1.942930	-10.263086
O	-1.849004	3.303880	-6.642161	O	0.000000	-9.504214	-1.912147
H	-0.935581	2.975066	-6.585784	O	0.000000	-7.756217	-5.335140
O	-3.852549	4.106753	-5.455865	O	0.000000	-5.409189	-8.107673
H	-3.911666	4.119836	-4.481745	O	0.000000	-1.942930	-10.263086
O	-3.049959	-2.615246	-5.185428	O	1.199333	6.881366	2.857692
H	-2.937848	-3.054890	-6.047414	H	1.992299	6.400111	2.565805
O	-5.086892	-1.825650	-3.895795	O	-1.199333	6.881366	2.857692
H	-6.056886	-1.807524	-3.972623	H	-1.992299	6.400111	2.565805
O	0.070125	6.363177	-3.595333	O	1.209832	2.832982	7.616285
O	-1.029657	4.450726	-4.058063	H	1.958899	2.475364	7.107580
O	-2.739614	-0.468736	-3.433336	O	-1.209832	2.832982	7.616285
O	-2.839717	-2.524887	-2.477614	H	-1.958899	2.475364	7.107580
C	-0.237587	5.143142	-3.358519	O	1.199333	-6.881366	2.857692
C	0.456726	4.535485	-2.129247	H	1.992299	-6.400111	2.565805
H	1.536422	4.597458	-2.333408	O	-1.199333	-6.881366	2.857692
H	0.269031	5.215574	-1.286923	H	-1.992299	-6.400111	2.565805
C	0.028034	3.132231	-1.811431	O	1.209832	-2.832982	7.616285
C	-1.059263	2.890755	-0.962770	H	1.958899	-2.475364	7.107580
H	-1.541333	3.730621	-0.457408	O	-1.209832	-2.832982	7.616285
C	0.637290	2.034962	-2.437206	H	-1.958899	-2.475364	7.107580
H	1.491348	2.201836	-3.097878	O	1.199333	6.881366	-2.857692
C	-1.557494	1.599858	-0.788887	H	1.992299	6.400111	-2.565805
H	-2.426123	1.437042	-0.147488	O	-1.199333	6.881366	-2.857692
C	0.141264	0.744165	-2.261111	H	-1.992299	6.400111	-2.565805
H	0.611887	-0.092951	-2.781182	O	1.209832	2.832982	-7.616285
C	-0.981298	0.509476	-1.454235	H	1.958899	2.475364	-7.107580
C	-1.572908	-0.868340	-1.347365	O	-1.209832	2.832982	-7.616285
H	-0.785576	-1.628116	-1.233249	H	-1.958899	2.475364	-7.107580

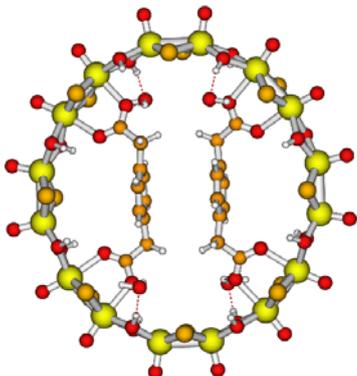
H	-2.198998	-0.951286	-0.446572	O	1.199333	-6.881366	-2.857692
C	-2.452540	-1.302194	-2.530566	H	1.992299	-6.400111	-2.565805
Mo	-2.827840	-8.047773	0.624295	O	-1.199333	-6.881366	-2.857692
Mo	-1.413688	-8.721277	3.022401	H	-1.992299	-6.400111	-2.565805
O	-1.930086	-10.336655	3.167424	O	1.209832	-2.832982	-7.616285
Mo	0.739140	-7.609326	5.425964	H	1.958899	-2.475364	-7.107580
Mo	2.257340	-5.325088	6.220995	O	-1.209832	-2.832982	-7.616285
Mo	3.532164	-2.054470	6.139352	H	-1.958899	-2.475364	-7.107580
Mo	4.074964	0.696601	5.441819	O	0.000000	4.177893	3.223009
Mo	4.252701	3.807683	3.871357	O	0.000000	2.763368	5.016169
Mo	3.878058	6.030368	2.061624	O	0.000000	4.177893	-3.223009
S	-3.397829	-7.448113	2.827953	O	0.000000	2.763368	-5.016169
S	-0.542429	-8.524453	0.836142	C	0.000000	3.036191	3.763121
S	-0.009786	-5.801779	6.733458	C	0.000000	3.036191	-3.763121
S	2.878844	-6.993771	4.665785	C	0.000000	1.772585	2.897871
S	2.143608	-0.180328	6.466776	H	0.878134	1.192358	3.215743
S	5.255531	-1.209442	4.744046	H	-0.878134	1.192358	3.215743
S	2.492204	5.394532	3.838755	C	0.000000	1.772585	-2.897871
S	5.386269	4.241184	1.828763	H	0.878134	1.192358	-3.215743
O	-3.634369	-9.509940	0.288990	H	-0.878134	1.192358	-3.215743
O	1.048892	-8.843599	6.576767	C	0.000000	1.921065	1.408786
O	3.041374	-5.838823	7.645018	C	1.205334	1.952546	0.695949
O	4.343142	-2.217673	7.636415	H	2.151826	1.943391	1.241258
O	4.994263	1.266973	6.770676	C	1.205334	1.952546	-0.695949
O	5.314560	4.454055	5.046693	H	2.151826	1.943391	-1.241258
O	4.852163	7.274522	2.715809	C	0.000000	1.921065	-1.408786
O	-4.089830	-6.461038	0.063287	C	-1.205334	1.952546	-0.695949
H	-4.859735	-6.208306	0.602480	H	-2.151826	1.943391	-1.241258
O	-2.313187	-7.325085	-1.290345	C	-1.205334	1.952546	0.695949
H	-1.393867	-7.042433	-1.441500	H	-2.151826	1.943391	1.241258
O	-1.350363	-8.133422	5.048212	O	0.000000	-4.177893	3.223009
H	-1.906600	-7.350816	5.220078	O	0.000000	-2.763368	5.016169
O	0.583309	-8.906877	3.681801	O	0.000000	-4.177893	-3.223009
H	1.224424	-8.606219	3.010928	O	0.000000	-2.763368	-5.016169
O	1.849004	-3.303880	6.642161	C	0.000000	-3.036191	3.763121
H	0.935581	-2.975066	6.585784	C	0.000000	-3.036191	-3.763121
O	3.852549	-4.106753	5.455865	C	0.000000	-1.772585	2.897871
H	3.911666	-4.119836	4.481745	H	0.878134	-1.192358	3.215743
O	3.049959	2.615246	5.185428	H	-0.878134	-1.192358	3.215743
H	2.937848	3.054890	6.047414	C	0.000000	-1.772585	-2.897871
O	5.086892	1.825650	3.895795	O	0.878134	-1.192358	-3.215743
H	6.056886	1.807524	3.972623	H	-0.878134	-1.192358	-3.215743
O	-0.070125	-6.363177	3.595333	C	0.000000	-1.921065	1.408786
O	1.029657	-4.450726	4.058063	C	1.205334	-1.952546	0.695949
O	2.739614	0.468736	3.433336	H	2.151826	-1.943391	1.241258
O	2.839717	2.524887	2.477614	C	1.205334	-1.952546	-0.695949
C	0.237587	-5.143142	3.358519	H	2.151826	-1.943391	-1.241258
C	-0.456726	-4.535485	2.129247	C	0.000000	-1.921065	-1.408786
H	-1.536422	-4.597458	2.333408	C	-1.205334	-1.952546	-0.695949
H	-0.269031	-5.215574	1.286923	H	-2.151826	-1.943391	-1.241258
C	-0.028034	-3.132231	1.811431	C	-1.205334	-1.952546	0.695949
C	1.059263	-2.890755	0.962770	H	-2.151826	-1.943391	1.241258
H	1.541333	-3.730621	0.457408	O	0.000000	5.054925	0.000000
C	-0.637290	-2.034962	2.437206	H	0.000000	4.459690	0.779610
H	-1.491348	-2.201836	3.097878	H	0.000000	4.459690	-0.779610
C	1.557494	-1.599858	0.788887	O	0.000000	-5.054925	0.000000
H	2.426123	-1.437042	0.147488	H	0.000000	-4.459690	0.779610
C	-0.141264	-0.744165	2.261111	H	0.000000	-4.459690	-0.779610
H	-0.611887	0.092951	2.781182	O	0.000000	0.000000	5.838016
C	0.981298	-0.509476	1.454235	H	0.000000	0.818734	5.292243
C	1.572908	0.868340	1.347365	H	0.000000	-0.818734	5.292243
H	0.785576	1.628116	1.233249	O	0.000000	0.000000	-5.838016
H	2.198998	0.951286	0.446572	H	0.000000	0.818734	-5.292243
C	2.452540	1.302194	2.530566	H	0.000000	-0.818734	-5.292243



(Symétrie D_2^c)

136 atomes; Eg: -891.8146 eV

E_S : -907.9195 eV



Atomes	coordonnées		
	X	Y	Z
Mo	0.054462	7.747675	1.427292
Mo	0.164743	6.352590	4.606374
Mo	0.260341	4.510447	6.783485
Mo	0.125999	1.423023	8.389561
Mo	-0.054462	-7.747675	1.427292
Mo	-0.164743	-6.352590	4.606374
Mo	-0.260341	-4.510447	6.783485
Mo	-0.125999	-1.423023	8.389561
Mo	-0.054462	7.747675	-1.427292
Mo	-0.164743	6.352590	-4.606374
Mo	-0.260341	4.510447	-6.783485
Mo	-0.125999	1.423023	-8.389561
Mo	0.054462	-7.747675	-1.427292
Mo	0.164743	-6.352590	-4.606374
Mo	0.260341	-4.510447	-6.783485
Mo	0.125999	-1.423023	-8.389561
S	1.815284	7.319177	-0.075940
S	-1.815284	7.319177	0.075940
S	1.803414	-0.164539	7.937390
S	-1.803414	0.164539	7.937390
S	1.815284	-7.319177	0.075940
S	-1.815284	-7.319177	-0.075940
S	1.803414	0.164539	-7.937390
S	-1.803414	-0.164539	-7.937390
S	2.071641	5.264292	5.434836
S	-1.660770	5.451099	5.788122
S	1.660770	-5.451099	5.788122
S	-2.071641	-5.264292	5.434836
S	1.660770	5.451099	-5.788122
S	-2.071641	5.264292	-5.434836
S	2.071641	-5.264292	-5.434836
S	-1.660770	-5.451099	-5.788122
O	0.106703	9.409348	1.788578
O	0.323760	7.889383	5.343861
O	0.459252	5.502134	8.163100
O	0.184105	1.733076	10.063791
O	-0.106703	-9.409348	1.788578
O	-0.323760	-7.889383	5.343861
O	-0.459252	-5.502134	8.163100
O	-0.184105	-1.733076	10.063791
O	-0.106703	9.409348	-1.788578
O	-0.323760	7.889383	-5.343861
O	-0.459252	5.502134	-8.163100

O	-0.184105	1.733076	-10.063791
O	0.106703	-9.409348	-1.788578
O	0.323760	-7.889383	-5.343861
O	0.459252	-5.502134	-8.163100
O	0.184105	-1.733076	-10.063791
O	1.295129	6.825394	2.828921
H	2.002214	6.225549	2.531060
O	-1.154650	6.993517	3.005199
H	-1.753322	6.272185	2.732623
O	1.393811	2.813757	7.478118
H	2.082004	2.476900	6.834408
O	-1.028650	3.029363	7.642284
H	-1.823982	2.807113	7.124860
O	1.154650	-6.993517	3.005199
H	1.753322	-6.272185	2.732623
O	-1.295129	-6.825394	2.828921
H	-2.002214	-6.225549	2.531060
O	1.028650	-3.029363	7.642284
H	1.823982	-2.807113	7.124860
O	-1.393811	-2.813757	7.478118
H	-2.082004	-2.476900	6.834408
O	1.154650	6.993517	-3.005199
H	1.753322	6.272185	-2.732623
O	-1.295129	6.825394	-2.828921
H	-2.002214	6.225549	-2.531060
O	1.028650	3.029363	-7.642284
H	1.823982	2.807113	-7.124860
O	-1.393811	2.813757	-7.478118
H	-2.082004	2.476900	-6.834408
O	1.295129	-6.825394	-2.828921
H	2.002214	-6.225549	-2.531060
O	-1.154650	-6.993517	-3.005199
H	-1.753322	-6.272185	-2.732623
O	1.393811	-2.813757	-7.478118
H	2.082004	-2.476900	-6.834408
O	-1.028650	-3.029363	-7.642284
H	-1.823982	-2.807113	-7.124860
O	-0.171037	4.401413	3.294781
O	0.058460	2.899693	4.986822
O	0.171037	4.401413	-3.294781
O	-0.058460	2.899693	-4.986822
C	-0.196314	3.227863	3.772642
C	0.196314	3.227863	-3.772642
C	-0.621093	2.065153	2.859173
H	-0.173392	1.149261	3.274626
H	-1.710125	1.958204	3.002837
C	0.621093	2.065153	-2.859173
H	1.710125	1.958204	-3.002837
H	0.173392	1.149261	-3.274626
C	-0.304167	2.189253	1.387301
C	1.028687	2.208816	0.941429
H	1.844145	2.199092	1.672446
C	1.324976	2.210024	-0.424541
H	2.370292	2.200333	-0.751889
C	0.304167	2.189253	-1.387301
C	-1.028687	2.208816	-0.941429
H	-1.844145	2.199092	-1.672446
C	-1.324976	2.210024	0.424541
H	-2.370292	2.200333	0.751889
O	0.171037	-4.401413	3.294781
O	-0.058460	-2.899693	4.986822
O	-0.171037	-4.401413	-3.294781
O	0.058460	-2.899693	-4.986822
C	0.196314	-3.227863	3.772642
C	-0.196314	-3.227863	-3.772642
C	0.621093	-2.065153	2.859173
H	1.710125	-1.958204	3.002837
H	0.173392	-1.149261	3.274626
C	-0.621093	-2.065153	-2.859173
H	-0.173392	-1.149261	-3.274626
H	-1.710125	-1.958204	-3.002837
C	0.304167	-2.189253	1.387301
C	1.324976	-2.210024	0.424541
H	2.370292	-2.200333	0.751889
C	1.028687	-2.208816	-0.941429
H	1.844145	-2.199092	-1.672446

C	-0.304167	-2.189253	-1.387301
C	-1.324976	-2.210024	-0.424541
H	-2.370292	-2.200333	-0.751889
C	-1.028687	-2.208816	0.941429
H	-1.844145	-2.199092	1.672446
O	2.819111	2.145421	5.237931
H	2.932490	3.113646	5.070767
H	1.868147	2.053530	4.985241
O	-2.819111	2.145421	-5.237931
H	-2.932490	3.113646	-5.070767
H	-1.868147	2.053530	-4.985241
O	2.819111	-2.145421	-5.237931
H	2.932490	-3.113646	-5.070767
H	1.868147	-2.053530	-4.985241
O	-2.819111	-2.145421	5.237931
H	-2.932490	-3.113646	5.070767
H	-1.868147	-2.053530	4.985241