

N° d'ordre: 22/2012-D/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI  
BOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE



## **THÈSE**

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTEUR

EN CHIMIE

Spécialité: Chimie Physique et Théorique

Par: ***GUECHTOULI Nabila Epse DELLECI***

**Sujet:**

***Clusters organométalliques à architecture complexe ou inattendue: Approche théorique des relations structure /nombre d'électrons***

Soutenue publiquement le 22/11/ 2012, devant le jury composé de:

- Mr C. CHELGHOUM.....Professeur, U.S.T.H.B..... Président  
Mr H. MEGHEZZI.....Professeur, U.S.T.H.B ..... Directeur de thèse  
Mr J. -Y. SAILLARD..... Professeur, U. Rennes1, France Co-Directeur de thèse  
Mr M. BRAHIMI .....Professeur, U.S.T.H.B..... Examineur  
Mr B. ZOUCOUN..... Professeur, U. d'Oum el Bouaghi .....Examineur  
Mr L. BELKHIRI..... Professeur, U. Constantine..... Examineur

A la mémoire de mon **père**, repose en paix là où tu es.

A ma **mère**, pour m'avoir donnée la vie et m'avoir procurée ton amour et toute ton affection depuis ma naissance.

A ma fille **Amani Samar**, la lumière de ma vie.

A mon mari **Aziz** d'avoir toujours accepté mes choix et de m'avoir soutenue toutes ces années.

A ma sœur unique **Sihem**, à mes frères **Nabil** et **Mounir**, qui ont toujours été là pour m'aider de toutes les manières que ce soit, et cela de façon exemplaire.

A **Nacéra**, **Ahlem** et **Mohamed**.

A toute ma famille et à tous ceux qui me sont chers.

A vous tous, je dédie ce travail.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire, de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (USTHB), sous la direction de Monsieur H. Meghezzi, Professeur à l'USTHB.

Une grande partie des calculs ont été réalisés dans le groupe de chimie inorganique et théorique de l'unité Sciences Chimiques de l'UMR 6226 de l'Université de Rennes1, sous la direction du Professeur Jean-Yves Saillard.

*Je tiens particulièrement à remercier mon Directeur de thèse, Monsieur H. Meghezzi, de m'avoir orientée vers ce Doctorat, qui par son expérience et sa disponibilité a toujours su me conseiller, me guider et m'encourager. Pour la confiance qu'il m'a accordée dans la réalisation de mes travaux.*

*Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à mon co-Directeur de thèse, Monsieur J.-Y. Saillard, Professeur à l'Université de Rennes1, pour m'avoir aidée durant toutes ces années. Avec son enthousiasme et son dynamisme, j'ai appris que la recherche est faite de plaisir, d'envie et de curiosité. Je le remercie de m'avoir honorée de sa présence pour juger ce travail.*

*Merci à vous mon Directeur et mon co-Directeur de thèse. Sans votre soutien permanent, ce travail n'aurait jamais vu le jour.*

*Monsieur C. CHELGHOUM, Professeur à l'USTHB, me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur M. BRAHIMI, Professeur à l'USTHB, qui a accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur B. Zouchoun, Professeur à l'Université d'Oum el Bouaghi, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens également à remercier Monsieur L. BELKHIRI, Professeur à l'Université de Constantine, qui a bien voulu être membre de jury et juger ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur A. BOUCEKKINE, Professeur à l'Université de Rennes 1, pour toute l'aide qu'il m'a apportée lors du démarrage de mon travail de thèse, pour sa gentillesse et pour son aimable accueil.*

*Je remercie Madame S. KAHLAL, Maître de conférences à l'Université de Rennes 1, pour tous ses conseils avisés et l'excellence scientifique dont elle m'a souvent fait bénéficier. Je la remercie également pour son chaleureux accueil exprimé lors de mes séjours à Rennes.*

*Je tiens à remercier Monsieur J.-F. HALET, pour sa sympathie et pour toutes les discussions scientifiques que nous avons pu avoir lors de mes séjours à Rennes.*

*Je remercie également mes collègues du laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire, de l'USTHB, pour leur amitié et leur soutien moral.*

*Je remercie tous les membres passés et présents du groupe de chimie inorganique et théorique de l'unité Sciences Chimiques de l'UMR 6226 de l'Université de Rennes1. Ce fût un grand plaisir de travailler avec eux.*

*J'associe dans mes pensées, Mme A. AMAR, Mme Z. HADADI, Mme D. HAMOUTENE, Mme S. ZAATER, Mlle F. IBERSIENNE et K. DERAMECHI et toutes mes amies pour leur aide et je leurs adresse mes sincères remerciements.*

*C'est un grand honneur de pouvoir témoigner ici ma gratitude envers toutes les personnes qui ont rendu ce travail possible.*

*Je remercie également tous mes collègues de l'Université de Tizi Ouzou.*

*Je remercie la Direction de la Faculté de Chimie, ainsi que les Enseignants, le personnel administratif et technique pour leur bienveillance.*

## ***SOMMAIRE***

Remerciements.

Liste des tableaux.

Liste des figures.

<b>Chapitre I: Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre II: Introduction aux relations structure-nombre d'électrons en chimie organométallique</b> .....	8
I. Introduction.....	9
II. Conditions de stabilité d'un système chimique.....	9
III. La règle des 18 électrons et ses limites (ou formalisme E.A.N).....	11
IV. La théorie des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PSEP).....	13
IV.1- Définition et applications .....	13
a. Clusters condensés.....	14
b. Clusters à arêtes ou faces pontées.....	16
c. Principe du chapeau.....	16
IV.2- Limitation de la théorie PSEP.....	16
IV.3- Exemples de comptage d'électrons dans les clusters organométalliques.....	17
Bibliographie.....	19
<b>Chapitre III: Aspects théoriques et Méthodologie</b> .....	21
I. Introduction.....	22
II. Equation de Schrödinger.....	22
II.1.1- Formulation générale.....	22
II.1.2- Approximation de Born-Oppenheimer.....	23
II.1.3- Principe d'exclusion de Pauli .....	24
II.1.4- Approximation orbitalaire.....	24
III. Méthodes ab initio.....	25
III.1- Méthode de Hartree-Fock (HF).....	25
III.2- Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (HFR).....	26
III.3- Fonctions de bases utilisées dans l'approximation LCAO-MO.....	26
a. Base d'orbitales de Slater STO .....	27

b. Base d'orbitales Gaussiennes GTO.....	27
III.4- Méthodes post Hartree-Fock: le traitement de la corrélation électronique.....	29
a. L'approche perturbative Møller- Plesset.....	29
b. Les méthodes d'interaction de configuration.....	30
IV. La théorie de la fonctionnelle de la densité non relativiste (DFT).....	30
IV.1- Fondements de la théorie.....	30
IV.1.1- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	31
a. Premier théorème.....	31
b. Deuxième théorème.....	32
IV.1.2- Le théorème de Kohn-Sham (KS).....	33
a. Définition.....	33
b. Signification physique des orbitales de Kohn-Sham.....	34
IV.1.3- Le trou d'échange-corrélation.....	35
IV.1.4- Les fonctionnelles d'échange et de corrélation.....	37
a. L'approximation de la densité locale (LDA).....	37
b. L'approximation des gradients généralisés (GGA).....	38
c. Les fonctionnelles hybrides.....	40
V. La théorie de la fonctionnelle de la densité relativiste.....	41
V.1- Equation de Dirac.....	41
V.2- Traitement des effets relativistes et pseudopotentiel.....	42
V.3- L'approximation du cœur gelé (frozen core).....	43
V.4- L'approximation relativiste ZORA.....	44
* L'approximation de Foldy-Wouthuysen.....	44
V.5- Applications de la fonctionnelle de la densité à l'étude théorique de complexes organométalliques.....	45
a. Choix de la méthode de calcul.....	45
b. Energies de liaison.....	45
c. Structures moléculaires.....	46
d. Fréquences de vibration.....	46
Bibliographie.....	47
<b>Chapitre IV: Etude de la diversité et de la stabilité de clusters organométalliques mixtes à 8 PES (M= métal de transition, E= élément du groupe principal) (M= Fe, Ru, Os, Co; E= CH, N, P, NH, PH, S).....</b>	<b>50</b>

I. Introduction.....	51
II. Détails de calculs.....	59
III. Résultats et discussion.....	60
<b>Première partie:</b> Etude théorique de la stabilité des clusters mixtes de cœur $M_4E_2$ à base de fer, ruthénium et osmium.....	61
III.1- Description des structures.....	62
III.2- Etude de la première série $M= Fe, E= CH, N, NH, P, PH, S$ .....	62
III.2.a- Géométries optimisées.....	62
* Cluster $[Fe_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$ .....	62
* Cluster $[Fe_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ .....	65
* Cluster $Fe_4(CO)_{12}N_2H_2$ .....	67
* Cluster $[Fe_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$ .....	67
* Cluster $Fe_4(CO)_{12}P_2H_2$ .....	68
* Cluster $Fe_4(CO)_{12}S_2$ .....	68
III.3- Etude de la deuxième série $M= Ru, E= CH, N, NH, P, PH, S$ .....	69
III.3.a- Géométries optimisées.....	69
* Cluster $[Ru_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$ .....	69
* Cluster $[Ru_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ .....	70
* Cluster $Ru_4(CO)_{12}N_2H_2$ .....	70
* Cluster $[Ru_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$ .....	72
* Cluster $Ru_4(CO)_{12}P_2H_2$ .....	73
* Cluster $Ru_4(CO)_{12}S_2$ .....	73
III.4- Etude de la troisième série $M= Os, E= CH, N, NH, P, PH, S$ .....	74
III.4.a- Géométries optimisées.....	74
* Cluster $[Os_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$ .....	74
* Cluster $[Os_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ .....	74
* Cluster $Os_4(CO)_{12}N_2H_2$ .....	75
* Cluster $[Os_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$ .....	76
* Cluster $Os_4(CO)_{12}P_2H_2$ .....	76
* Cluster $Os_4(CO)_{12}S_2$ .....	77
III.5- Paramètres structuraux.....	78
III.6- Analyse orbitale.....	85
* Clusters $[Fe_4N_2(CO)_{12}]^{2-}$ , $[Ru_4N_2(CO)_{12}]^{2-}$ et $[Os_4N_2(CO)_{12}]^{2-}$ .....	85
* Cluster $[Fe_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ .....	86

* Cluster $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$ .....	88
* Cluster $[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$ .....	89
III.7- Etude comparative des différentes séries étudiées.....	91
III.7.a- Etude récapitulative de la première série.....	91
III.7.b- Etude récapitulative de la deuxième série.....	92
III.7.c- Etude récapitulative de la troisième série.....	92
III.7.d- Etude récapitulative de toutes les séries.....	92
<b>Deuxième partie:</b> Etude théorique de la stabilité de clusters mixtes de cœur $\text{M}_4\text{E}_2$ à base de cobalt.....	96
IV.1- Introduction.....	97
IV.2- Présentation des séries de composés à base de cobalt.....	97
<b>IV.2.1- Première série:</b> Clusters dodécarbonyles de formule dodécarbonyles $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}\text{E}_2]^{2+}$ avec $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}$ et de formule $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}\text{E}_2]^{4+}$ avec $\text{E} = \text{NH}, \text{PH}$ et $\text{S}$ .....	97
a- Description des structures.....	97
b- Géométries optimisées.....	99
* Cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}\text{C}_2\text{H}_2]^{2+}$ .....	99
* Cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2+}$ .....	101
* Cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2]^{4+}$ .....	101
* Cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2]^{2+}$ .....	101
* Cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2\text{H}_2]^{4+}$ .....	102
* Cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}\text{S}_2]^{4+}$ .....	102
<b>IV.2.2- Deuxième série:</b> Clusters de formule $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{E}_2]^{2-}$ avec $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}$ et de formule $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}\text{E}_2$ avec $\text{E} = \text{NH}, \text{PH}, \text{S}$ .....	103
a- Description des structures.....	103
b- Géométries optimisées.....	104
* Cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{C}_2\text{H}_2]^{2-}$ .....	104
* Cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{N}_2]^{2-}$ .....	104
* Cluster $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{N}_2\text{H}_2$ .....	105
* Cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{P}_2]^{2-}$ .....	105
* Cluster $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{P}_2\text{H}_2$ .....	107
* Cluster $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{S}_2$ .....	107
IV.2.3- Les paramètres structuraux.....	108
IV.2.4- Etude comparative de la première et la deuxième série.....	113

Bibliographie.....	115
--------------------	-----

**CHAPITRE V: Etude du comportement fluxionnel des clusters  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$  et  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$ .....**

I. Introduction.....	120
II. Etude du réarrangement fluxionnel du cluster <i>arachno</i> $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$ .....	121
III. Etude du réarrangement fluxionnel du cluster <i>arachno</i> $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$ .....	123
IV. Conclusion.....	125
Bibliographie.....	126

**CHAPITRE VI: Conclusion générale .....**

**Annexe I: Logiciel de calcul utilisé (Amsterdam Density Functional).....**

I. Introduction.....	132
II- Bases d'orbitales utilisées.....	132
II.1- Les fonctions de bases de Slater (STO).....	132
II.2- Acronymes des bases d'orbitales.....	133
III- Utilisation du logiciel ADF.....	133
IV- Principales fonctionnelles d'échange-corrélation.....	133
Bibliographie.....	136

## Abréviations

EAN: Effective Atomic Number Rule.  
PSEP: Polyhedral Skeletal Electron Pair.  
PES: Paires d'électrons de squelette.  
TSH: Tensor Surface Harmonics.  
CVE: Cluster Valence Electron count.  
DFT: Density Functional Theory.  
ADF: Amsterdam Density Functional.  
PBE1PBE: Perdew, Burke et Ernzerhof.  
LANL2DZ: Los Alamos National Laboratory 2 double  $\zeta$ .  
IRC: Coordonnée Intrinsèque de Réaction.  
OA: Orbitales Atomiques.  
OM: Orbitales Moléculaires.  
HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.  
LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.  
OMF: Orbitales Moléculaires Frontières.  
HF: Hartree-Fock.  
HFR: Hartree-Fock-Roothaan.  
LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals.  
STO: Slater Type Orbital.  
GTO: Gaussian Type Orbital.  
CC: Coupled Cluster.  
HK: Hohenberg et Kohn.  
KS: Kohn et Sham.  
VWN: Vosko, Wilk et Nusair.  
LDA: Local Density Approximation.  
LSDA: Local Spin Density Approximation.  
GGA: Generalized Gradient Approximation.  
H-GGA: Hybrid-GGA functional.  
B88: Becke88.  
P: Perdew86.  
PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof.  
PW91: Perdew et Wang.  
LYP: Lee, Yang et Parr.  
DKH: Douglas-Kroll-Hess.  
ZORA: Zeroth Order Regular Approximation.  
CSD: Cambridge Structural Database.

## Chapitre IV.

**Tableau 1.** Quelques exemples de clusters octaédriques à 8 PES de cœur  $M_4E_2$ .

**Tableau 2.** Résultats énergétiques DFT globaux des isomères des clusters de formule  $[M_4(CO)_{12}E_2]^q$  à 8 PES ( $q = -2$ : E = CH, N, P;  $q = 0$ : E = NH, PH, S).

**Tableau 3.** Fréquences des modes normaux de vibration des isomères E ( $C_2$ ) et D ( $C_{2v}$ ) du cluster  $[Fe_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$  calculées en méthode DFT/BP86.

**Tableau 4.** Fréquences des modes normaux de vibration des isomères E ( $C_2$ ) et D ( $C_{2v}$ ) du cluster  $[Fe_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$  calculées en méthode DFT/BP86.

**Tableau 5.** Fréquences des modes normaux de vibration de l'isomère A du cluster  $Fe_4(CO)_{12}P_2H_2$  calculées en méthode DFT/BP86.

**Tableau 6.** Fréquences des modes normaux de vibration des isomères E ( $C_2$ ) et B ( $C_{2v}$ ) du cluster  $Ru_4(CO)_{12}N_2H_2$  calculées en méthode DFT/BP86.

**Tableau 7.** Fréquences des modes normaux de vibration de l'isomère B ( $C_{2v}$ ) du cluster  $Os_4(CO)_{12}S_2$  calculées en méthode DFT/BP86.

**Tableau 8.** Principales distances optimisées (Å) en méthode DFT/BP86 de l'isomère *closo* A ( $C_{4h}$ ) des clusters dodécacarbonyles de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES avec (M= Fe, Ru, Os; E= CH, N, NH, P, PH et S). Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

**Tableau 9.** Principales distances (Å) et angles ( $^\circ$ ) optimisés en méthode DFT/BP86 de l'isomère *nido* B ( $C_{2v}$ ) des clusters dodécacarbonyles de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES avec (M= Fe, Ru, Os; E= CH, N, NH, P, PH et S). Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

**Tableau 10.** Principales distances (Å) optimisées en méthode DFT/BP86 de l'isomère *nido* C ( $C_{2v}$ ) des clusters dodécacarbonyles de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES avec (M= Fe, Ru, Os; E= CH, N, NH, P, PH et S).

**Tableau 11.** Principales distances (Å) optimisées en méthode DFT/BP86 des isomères *nido* D ( $C_{2v}$ ) et *arachno* D' ( $C_{2v}$ ) des clusters dodécacarbonyles de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES avec (M= Fe, Ru, Os; E= CH, N, NH, P, PH et S).

**Tableau 12.** Principales distances (Å) et angles ( $^\circ$ ) optimisés en méthode DFT/BP86 de l'isomère *arachno* E ( $C_2$ ) des clusters dodécacarbonyles de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES avec (M= Fe, Ru, Os; E= CH, N, NH, P, PH et S). Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

**Tableau 13.** Energie ( $\xi$  en eV) et localisation sur les centres métalliques et sur les azotes des OM situées dans la région HOMO-LUMO.

**Tableau 14.** Résultats énergétiques DFT globaux des isomères des clusters de formule  $[Co_4(CO)_{12}E_2]^q$  ( $q = +2$ : E = CH, N, P;  $q = +4$ : E = NH, PH, S) et  $[Co_4(CO)_{10}E_2]^q$  ( $q = +2$ : E = CH, N, P;  $q = 0$ : E = NH, PH, S).

**Tableau 15.** Fréquences des modes normaux de vibration de l'isomère A ( $D_{2h}$ ) du cluster  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{S}_2$  calculées en méthode DFT/BP86.

**Tableau 16.** Principales distances ( $\text{\AA}$ ) optimisées en méthode DFT/BP86 des isomères *closo* A des clusters dodécacarbonyles ( $C_{2h}$ ) et décacarbonyles ( $D_{2h}$ ) de cœur  $\text{Co}_4\text{E}_2$  à 8 PES. Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

**Tableau 17.** Principales distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) optimisés en méthode DFT/BP86 des isomères *nido* B des clusters dodécacarbonyles ( $C_{2v}$ ) et décacarbonyles ( $C_2$ ) de cœur  $\text{Co}_4\text{E}_2$  à 8 PES.

**Tableau 18.** Principales distances ( $\text{\AA}$ ) optimisées en méthode DFT/BP86 des isomères *nido* D et arachno D' des clusters dodécacarbonyles ( $C_{2v}$ ) et décacarbonyles ( $C_2$ ) de cœur  $\text{Co}_4\text{E}_2$  à 8 PES.

**Tableau 19.** Principales distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) optimisés en méthode DFT/BP86 de l'isomère *arachno* E ( $C_2$ ) des clusters dodécacarbonyles et décacarbonyles de cœur  $\text{Co}_4\text{E}_2$  à 8 PES. Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

## Chapitre V.

**Tableau 1.** Paramètres structuraux optimisés en méthode PBE1PBE/LANL2DZ du cluster  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$ .

**Tableau 2.** Paramètres structuraux optimisés en méthode PBE1PBE/LANL2DZ du cluster  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$ .

## Annexe.

**Tableau 1.** Principales fonctionnelles d'échange-corrélation.

**Tableau 2.** Logiciels implémentant la DFT.

## Chapitre I.

**Figure 1.** Exemples de géométries de squelette  $M_4E_2$  à 8 PES.

**Figure 2.** Arrangements possibles pour les clusters de cœur  $M_4E_2$  à 6 sommets /8 PES.

## Chapitre II.

**Figure 1.** Schéma orbitalaire simplifié d'une molécule stable.

**Figure 2.** Diagramme général d'interactions orbitalaires pour un complexe  $ML_n$  à 18 électrons.

**Figure 3.** Exemples de polyèdres deltaédriques.

**Figure 4.** Orbitales moléculaires frontières des fragments isolobaux BH et  $M(CO)_3$ .

**Figure 5.** Exemples de fragments isolobaux.

## Chapitre IV.

**Figure 1.** Arrangements possibles pour les clusters de cœur  $M_4E_2$  à 6 sommets /8 PES.

**Figure 2.** Levée de dégénérescence par abaissement de symétrie dans un cluster octaédrique à 8 PES.

**Figure 3.** Exemples de structures optimisées des clusters à 8 PES de cœur  $M_4E_2$ .

**Figure 4.** Diagramme orbitalaire obtenu en méthode DFT/BP86 pour les espèces  $[M_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$  (M= Fe, Ru, Os).

**Figure 5.** Orbitales moléculaires du fragment  $N_2$ .

**Figure 6.** Structures optimisées en méthode DFT/BP86 des clusters dodécarbonyles de cœur  $Co_4E_2$  à 8 PES.

**Figure 7.** Structures optimisées en méthode DFT/BP86 des clusters décacarbonyles de cœur  $Co_4E_2$  à 8 PES.

## Chapitre V.

**Figure 1.** Chemins réactionnels possibles de la fluxionalité du cluster octaédrique distordu de cœur  $M_4E_2$  (M= Fe, E= N, NH).

**Figure 2.** Profil énergétique du réarrangement fluxionnel de l'isomère E du cluster  $[Fe_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ .

**Figure 3.** Profil énergétique du réarrangement fluxionnel de l'isomère E du cluster  $Fe_4(CO)_{12}N_2H_2$ .

---

# INTRODUCTION GENERALE

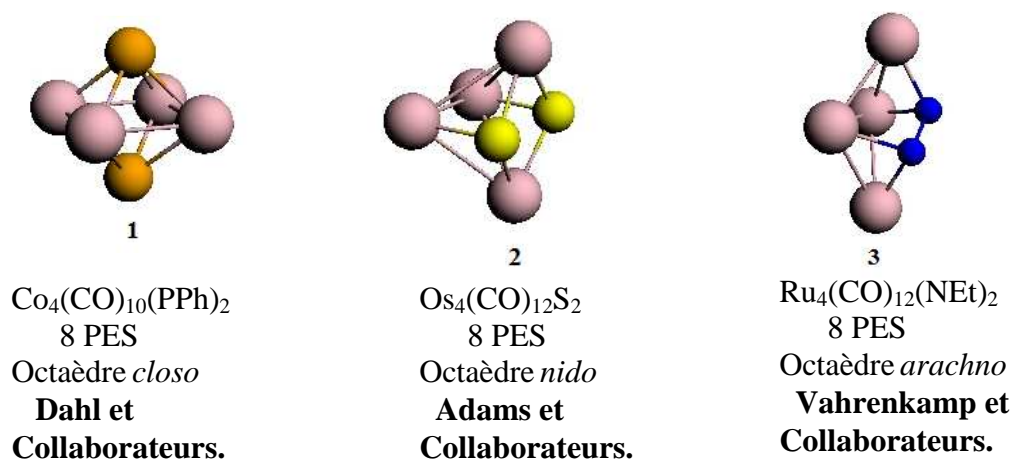
---

Le terme cluster a été défini dans les années 60 par F. A. Cotton comme groupe de plusieurs atomes métalliques contenant des liaisons directes métal-métal [1]. Cette chimie des clusters métalliques a connu un essor spectaculaire pendant les trois dernières décennies, à cause de la diversité structurale, et des propriétés inattendues [2].

Les clusters métalliques interviennent aussi bien en chimie de coordination, en chimie organométallique, qu'en chimie du solide et en physique [3]. Ils se sont avérés efficaces comme catalyseurs homogènes [4], et nous trouvons de plus en plus dans la littérature de nouvelles applications catalytiques. Nous pouvons prendre comme exemple la découverte récente de Süss-Fink et Collaborateurs, de la catalyse supramoléculaire par les clusters organométalliques [5].

En outre, ce domaine important de la chimie moderne s'est organisé au plan international afin de favoriser et développer les approches pluridisciplinaires, et de permettre un échange de chercheurs entre laboratoires. Nous citons la création du "*Journal of Cluster Science*" en mars 1990 (Plenum Press, USA), la constitution d'un Réseau "*Metal Clusters*" de la Fondation Européenne de la Science en 1992 et la parution en novembre 1999 d'un ouvrage en 3 volumes et 1830 pages "*Metal Clusters in Chemistry*" (Wiley-VCH) (éditeurs: P. Braunstein, L. A. Oro et P. R. Raithby).

Au sein de cette famille, les clusters de cœur  $M_4E_2$  (M= métal de transition et E= élément du groupe principal) présentent un grand nombre d'arrangements structuraux. Pour un même compte électronique, plusieurs arrangements sont possibles, par exemple, les composés **1**, **2** et **3**, qui possèdent 8 paires d'électrons de squelette, présentent pour un même compte électronique des structures différentes dérivant de l'octaèdre (figure 1). Le cluster  $Co_4(CO)_{10}(PPh)_2$ , **1** synthétisé par Dahl [6], possède une structure octaédrique fermée (*closo*), dans lequel, les quatre métaux sont disposés en mode carré plan et les éléments du groupe principal sont placés de part et d'autre. Par contre, dans  $Os_4(CO)_{12}S_2$ , **2** préparé par Adams [7] qui adopte une structure octaédrique ouverte (*nido*), les quatre métaux forment un papillon et les deux éléments du groupe principal qui sont dans la base du cluster ne sont pas liés. Le cluster  $Ru_4(CO)_{12}(NEt)_2$ , **3**, caractérisé par Vahrenkamp [8] correspond quand à lui à un octaèdre distordu (*arachno*) où chaque atome d'azote est lié seulement à deux atomes métalliques. D'autres arrangements structuraux inattendus seront étudiés au cours de ce travail.



**Figure 1.** Exemples de géométries de squelette M<sub>4</sub>E<sub>2</sub> à 8 PES.

Tous les clusters présentés respectent la règle de stabilité générale, de l'anglais «*Closed Shell Principle*»: ces composés ont, d'une part, toutes leurs orbitales moléculaires liantes et nonliantes occupées, les antiliantes vacantes, et d'autre part un écart énergétique HOMO/LUMO (*Highest Occupied Molecular Orbital/Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) significatif.

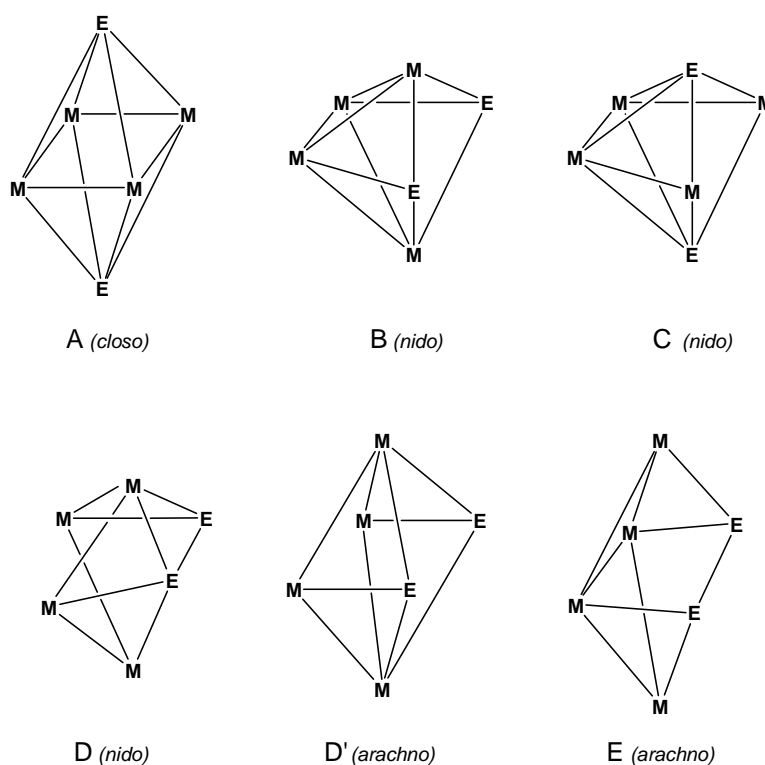
Afin de rationaliser la structure de ces clusters par rapport à leur nombre d'électrons, de nombreuses théories ont été élaborées. Citons, la règle des 18 électrons [9] (ou *règle E.A.N* pour «*Effectif Atomic Number Rule*»). Cette règle stipule que dans une molécule covalente stable, tout atome a dans son environnement un nombre d'électrons de valence égal à celui du gaz rare le plus proche et suppose des liaisons localisées à deux centres et à deux électrons. Cependant, elle est inutilisable, quand la connectivité des atomes est importante.

A cet effet, d'autres théories ont été élaborées, comme la théorie des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (*PSEP*) [10]. Cette théorie corrélant le nombre d'électrons à une structure particulière de la cage cluster, a été établie par Wade [11] puis développée par Mingos [12]. Les règles PSEP ont été d'abord appliquées aux clusters boranes puis étendues aux clusters organométalliques ayant des fragments coniques, en se basant sur l'analogie isolobale [13,14]. La théorie PSEP fournit des règles de stabilité qui associent un compte électronique à une structure particulière de la cage cluster, les électrons localisés préférentiellement sur la cage du cluster sont ainsi dénombrés par paires d'électrons de

squelette (*PES*). Ainsi, ces règles prédisent, par exemple qu'un cluster octaédrique *closo*, à six sommets est stable pour un compte de 7 PES, et qu'un octaèdre *nido* est stable pour 8 PES.

La théorie PSEP reste la théorie la plus utilisée dans le comptage électronique des clusters, mais, elle présente des limites dans le cas des clusters organométalliques mixtes à base de métaux de transition et d'élément du groupe principal. En effet, elle ne peut pas prédire la stabilité relative des isomères de squelette comme dans le cas des composés que nous étudions. D'autre part, une déviation à la symétrie sphérique induit une déviation aux règles de comptage électronique de la théorie PSEP. L'analogie isolobale ne s'applique plus. Ainsi, un cluster octaédrique *closo* peut avoir un compte de 7 ou 8 PES, en fonction de la nature des atomes le constituant. Les métaux électropositifs, tels que Mn, Ru et Os, favorisent les comptes à 7 PES, tandis que les métaux plus électronégatifs comme Co et Ni favorisent les comptes de 8 PES. Pour les métaux comme Fe et Rh, les deux comptes sont possibles.

En ajoutant deux électrons à un cluster homonucléaire octaédrique *closo* à 7 PES de cœur  $M_6$  ou  $E_6$ , une instabilité de Jahn-Teller se produit, conduisant à l'ouverture d'une liaison M-M ou E-E, respectivement; ce qui donne un octaèdre *nido*. La rupture de deux liaisons M-E donne la structure *arachno* (figure 2).



**Figure 2.** Arrangements possibles pour les clusters de cœur  $M_4E_2$  à 6 sommets / 8 PES.

Ces règles de décompte électronique citées auparavant, initialement empiriques ont été démontrées par la suite à l'aide de fondements théoriques établies par Stone dans le cadre de la théorie des harmoniques des tenseurs de surface (*TSH*) [15], selon laquelle les atomes de cluster sont supposés être sur une surface sphérique. Une autre méthode de comptage d'électrons aussi a été développée par Teo [16] pour les clusters organométalliques de métaux de transition et mixtes, cette dernière est basée sur le théorème d'Euler et la règle de 18 électrons.

Pour toutes ces limitations, l'utilisation de calculs quantiques s'avère nécessaire pour l'étude des clusters organométalliques mixtes. Notre travail de recherche s'inscrit dans ce cadre et concerne l'étude de clusters de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES, en utilisant une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

Le but principal est de déterminer les facteurs qui influencent sur l'ordre de stabilité de ces composés qui violent la théorie classique PSEP.

L'introduction générale fait l'objet du chapitre I.

Dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, nous donnerons les règles de comptage électronique des clusters organométalliques.

Ensuite, nous exposerons dans le troisième chapitre, d'une façon générale, les méthodes de la chimie quantique et nous parlerons de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) et ses applications en validant son emploi pour les clusters organométalliques.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de la structure et la stabilité relative des isomères de clusters de formules  $[M_4(CO)_{12}E_2]^q$ . La charge  $q$  est maintenue de telle sorte que le nombre d'électrons total est de 68 CVE (*Cluster Valence Electron count*), en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité au moyen du logiciel ADF.

La première partie de ce chapitre, porte sur l'étude de clusters à base de fer, du ruthénium, et de l'osmium, classés respectivement en trois séries:

**Première série:** contient les composés à base de fer.

$M = Fe, E = CH, N, P, NH, PH, S.$

**Deuxième série:** regroupe les clusters à base de ruthénium.

$M = Ru, E = CH, N, P, NH, PH, S.$

**Troisième série:** contient les composés à base d'osmium.

$M = Os, E = CH, N, P, NH, PH, S.$

Dans le cas des trois métaux;

\* Avec les éléments CH, N, P, la charge  $q = -2$ .

\* Dans le cas de E= NH, PH, S,  $q = 0$ .

Dans la deuxième partie, nous étudierons tout d'abord l'isomérisation de squelette et la stabilité des clusters de formule  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}\text{E}_2]^q$ , avec douze carbonyles en position terminale. Nous prenons comme éléments du groupe principal CH, N, P, NH, PH et S.

\*  $q = +2$  pour E= CH, N, P.

\*  $q = +4$  avec E= NH, PH, S.

Ensuite nous discuterons les arrangements structuraux des clusters de formule  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{E}_2]^q$  avec dix carbonyles dont deux sont ponteurs. Les éléments du groupe principal utilisés sont CH, N, P, NH, PH et S.

\*  $q = -2$ , pour E= CH, N, P.

\*  $q = 0$ , pour E= NH, PH et S.

Le cinquième chapitre concerne l'étude de la fluxionalité des clusters d'architecture octaédrique distordue de type E trouvés les plus stables (partie 1) de formules  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$  et  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$ .

Notons que les calculs, dans cette partie, ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 03 en méthode DFT avec la fonctionnelle PBE1PBE, et la base LANL2DZ ExtraBasis. Tous les points stationnaires ont été entièrement caractérisés par l'intermédiaire de calculs analytiques de fréquence. Alors que les minimums vrais n'ont aucune valeur imaginaire, les états de transition sont caractérisés par une seule valeur imaginaire. Les procédés d'IRC (*Coordonnée Intrinsèque de Réaction*) ont été employés pour confirmer la nature de chaque état de transition reliant deux minimums. Pour trouver des états de transition, nous avons employé les méthodes de STQN avec l'option QST3. Nous explorons les différents résultats énergétiques et structuraux obtenus au cours de cette étude.

Une conclusion générale est donnée dans le chapitre VI.

Dans l'annexe, nous présenterons le logiciel de calcul ADF.

## Bibliographie.

- [1] (a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem.*, John Wiley and Sons, New York, 5<sup>ème</sup> Ed., (1988) 1052; (b) F. A. Cotton, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 20 (1966) 389.
- [2] E. L. Muetteties, M. J. Krause, *Ang. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 135.
- [3] C. E. Briant, K. P. Hall and D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 290.
- [4] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Eds.), *Metal Clusters in Chemistry*, 1<sup>st</sup> Ed., Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
- [5] (a) G. Süss-Fink, G. Meister, *Adv. Organomet. Chem.*, 35 (1993) 35; (b) G. Süss-Fink, M. Jahncke, *Catalysis by Di- and Poly- Nuclear Metal Cluster Complexes*; R. D. Adams, F. A. Cotton (Eds.), 1st Ed., Wiley-VCH, Weinheim, (1998) 167.
- [6] R. C. Ryan and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6905.
- [7] R. D. Adams and L. W. Yang, *Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 235.
- [8] H. Bantel, B. Hansert, A. Powell, M. Tasi, and H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 8.
- [9] N. V. Sidgwick and H. E. Powell, *Proc. Roy. Soc.*, A176 (1940) 153.
- [10] D. M. P. Mingos and K. J. Wade, *Introduction to cluster chemistry*, Prentice-Hall International Editions, (1990).
- [11] (a) K. J. Wade, *Chem. Commun.*, (1971) 792; (b) K. J. Wade, B. F. G. Johnson, *Transition Metal Clusters*, Ed. Wiley & Sons: New-York, (1981) 193.
- [12] (a) D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Stru. and Bond. Verlag*, 68 (1987) 29; (b) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 311; (c) R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3802; (d) D. M. P. Mingos, *Nature (London) Phys. Sci.*, 236 (1972) 99.
- [13] R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- [14] M. Elian, M.-L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1148.
- [15] (a) A. Stone, *J. Mol. Phys.*, 41 (1980) 1339; (b) A. Stone, *J. Inorg. Chem.*, 20 (1981) 563; (c) A. Stone, M. Alderton, *J. Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2297; (d) A. Stone, *J. Polyhedron*, 3 (1984) 2051.
- [16] (a) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1251; (b) B. K. Teo, G. Longoni, F. R. K. Chung, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1257; (c) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1627; (d) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 4209.

## **CHAPITRE -II-**

---

### **Introduction aux relations structure-nombre d'électrons en chimie organométallique**

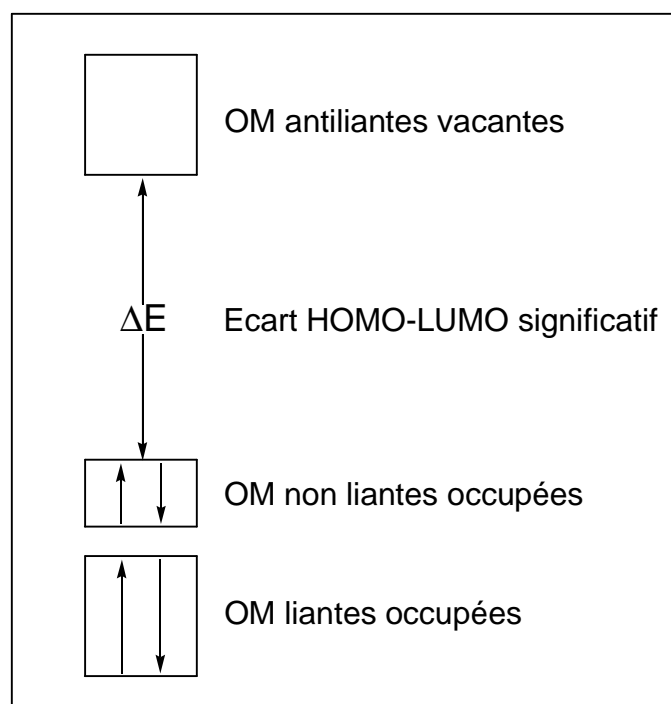
---

## I. Introduction.

En chimie organométallique, les propriétés physiques et chimiques d'une molécule sont fortement liées au nombre d'électrons de valence et à l'arrangement structural. La connaissance des relations nombre d'électrons-structure est donc indispensable pour une bonne compréhension de cette chimie. Ces relations sont nombreuses et varient en fonction de la nature des systèmes chimiques considérés et des éléments qui les composent. On peut citer par exemple la règle de l'octet qui régit la topologie d'un grand nombre de molécules d'éléments du groupe principal [1]. La règle des 18 électrons [2] est l'équivalent pour les complexes des éléments de transition de ce qu'est la règle de l'octet pour les éléments du groupe principal. Cette règle domine largement la chimie des complexes organométalliques, Cependant, elle présente des limites, dans le cas des clusters polynucléaires organométalliques qui obéissent généralement à un jeu de relations structure-nombre d'électrons connue sous le nom de règles de Wade-Mingos ou de règles PSEP (de l'anglais *Polyhedral Skeletal Electron Pair*) [3]. Nous rappelons brièvement ci-dessous les fondements théoriques de ces règles générales que sont la règle des 18 électrons et les règles PSEP.

## II. Conditions de stabilité d'un système chimique.

Les règles de stabilité qui établissent une relation entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence sont toutes basées sur le principe de structure électronique à couche fermée. Selon ce principe, une molécule est thermodynamiquement stable si un écart énergétique significatif sépare les orbitales moléculaires (*OM*) occupées, qui sont généralement liantes et/ou non liantes, des *OM* vacantes, qui sont généralement antiliantes [1]. L'occupation des *OM* liantes favorise la stabilité thermodynamique, alors que l'occupation des *OM* antiliantes la défavorise [1,4]. Cette situation générale est schématisée sur la figure 1.



**Figure 1.** Schéma orbitalaire simplifié d'une molécule stable.

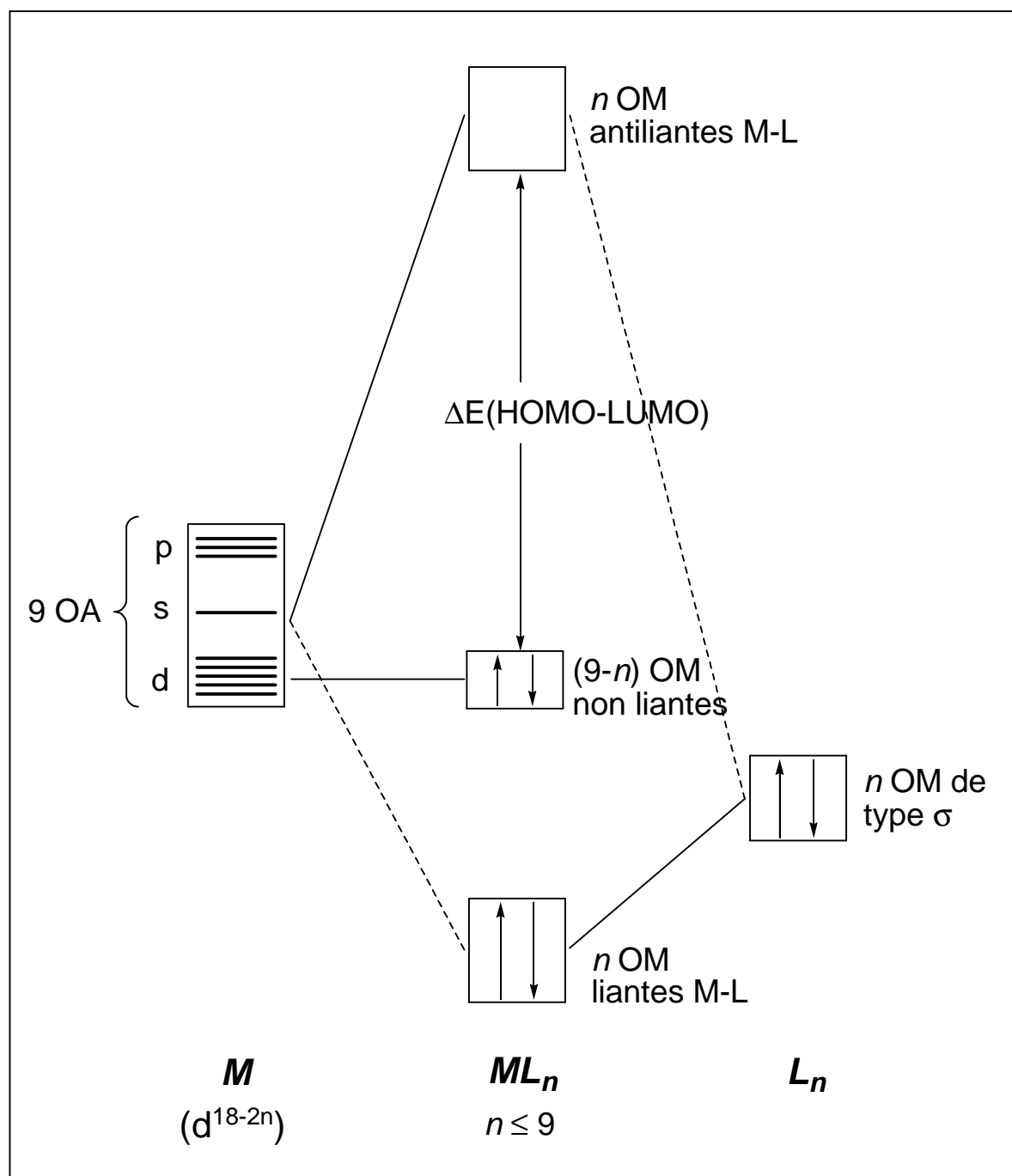
L'occupation totale ou partielle des OM non liantes apparaît neutre du point de vue de la stabilité thermodynamique. Néanmoins, une telle situation correspond généralement à une faible différence d'énergie entre l'orbitale la plus haute occupée (*HOMO*) et l'orbitale la plus basse vacante (*LUMO*), ce qui conduit à une instabilité de type Jahn-Teller [5-7] qui n'est pas autre chose qu'une instabilité thermodynamique. En d'autres termes, la non occupation totale de toutes les OM non liantes correspond généralement à une structure instable susceptible d'évoluer vers une structure thermodynamiquement plus stable pour laquelle le nombre d'OM liantes et non liantes est égal au nombre de paires d'électrons de valence. Par conséquent, ajouter ou enlever des électrons au diagramme de la figure 1 déstabilise la molécule considérée et provoque un changement de sa structure vers une forme plus stable qui, de nouveau, va satisfaire le principe de structure électronique à couche fermée. D'une façon très simplifiée, on peut dire qu'à un nombre d'électrons donné correspond une géométrie donnée, et réciproquement.

Le principe de la structure électronique à couche fermée assure généralement aussi à la molécule une bonne stabilité cinétique.

### III. La règle des 18 électrons et ses limites (ou formalisme EAN).

Cette règle dite *EAN* (de l'anglais *Effective Atomic Number*) a été introduite par Sidgwick et collaborateurs [8] pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques. Elle stipule que dans une molécule covalente stable, tout atome engagé dans des liaisons doit s'entourer d'un nombre d'électrons de valence correspondant à la configuration électronique du gaz rare situé à la fin de la période auquel appartient l'atome considéré. Pour les éléments du groupe principal, ce nombre est égal à huit (*règle de l'octet*), alors que pour les éléments de transition, il correspond à dix-huit (*règle des 18 électrons*). Cette règle assume un modèle de liaisons localisées à 2 centres/2 électrons. Ce modèle implique tout d'abord que dans un complexe  $ML_n$  (L= ligand donneur d'un doublet électronique), le nombre de liaisons M-L, donc le nombre  $n$  de ligands L ne peut être supérieur au nombre total d'orbitales atomiques (OA) de M, soit  $n \leq 9$ . De plus, il implique que les nombres d'orbitales moléculaires (OM) liantes et d'OM antiliantes sont égaux. Ces conditions étant assumées, la règle des 18 électrons peut être démontrée à partir du diagramme d'OM du complexe  $ML_n$  représenté sur la figure 2. Les interactions orbitales des  $n$  combinaisons des orbitales frontières des  $n$  ligands avec les 9 orbitales atomiques du métal de transition (cinq OA d, une OA s et trois OA p) conduisent à la formation de  $n$  OM liantes et  $n$  OM antiliantes. Les  $(9 - n)$  OA du métal non engagées dans des liaisons forment les OM non liantes. Le principe de stabilité énoncé précédemment impose l'occupation des niveaux liants et non liants soit  $n + (9 - n) = 9$  orbitales de valence qui doivent être occupées par 18 électrons de valence, d'où la règle des 18 électrons.

Cette règle comporte néanmoins des exceptions. Par exemple les complexes plans carrés sont stables pour un compte de 16 électrons et les complexes linéaires sont souvent observés pour un compte de 14 électrons au lieu de 18 électrons. Dans ces complexes une ou deux OM dérivant de la sous-couche p de valence du métal sont non liantes. Cependant, elles sont inaccessibles aux électrons du fait de leur haute énergie. Lorsque la connectivité des atomes métalliques devient grande, le mode de liaison n'est plus localisé et le nombre d'OM liantes n'est pas égal au nombre d'OM antiliantes, C'est le cas de nombreux clusters des métaux de transition, par exemple, pour lesquels on ne peut associer 2 électrons à chaque contact liant. On doit alors faire appel à des schémas prenant en compte la grande délocalisation électronique présente dans ces molécules.



**Figure 2.** Diagramme général d'interactions orbitales pour un complexe  $ML_n$  à 18 électrons.

D'autres approches basées sur la topologie de la structure des clusters (nombre de sommets, d'arêtes et de faces) ont été proposées. Parmi elles, la règle de R. B. King qui s'appuie sur la théorie des graphes et celle de Teo basée sur le théorème d'Euler [10].

La théorie la plus utilisée est la théorie des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (*PSEP*) (*Polyhedral Skeletal Electron Pair*).

#### IV. La théorie des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PSEP).

##### IV.1- Définition et application.

Elle a été établie par Wade [11], puis développée par Mingos [12]. Cette théorie corrèle la géométrie de la cage cluster au nombre de paires d'électrons qui sont délocalisés sur l'ensemble de la cage cluster. Elle a été appliquée d'abord aux clusters boranes. Elle est directement reliée au nombre de sommets ( $n$ ) d'un polyèdre ayant toutes les faces triangulaires (*deltaèdre*) dans lequel il s'inscrit. Il est de  $(n + 1)$ , quel que soit le nombre de sommets du deltaèdre effectivement occupés par un atome. Si tous les sommets sont occupés, l'appellation de ce cluster est *closo*. Lorsqu'un sommet est vacant, le composé est défini comme *nido*, avec  $(n + 2)$  PES. Pour deux et trois sommets vacants, on parle des structures *arachno* et *hypho*, contenant  $(n + 3)$  et  $(n + 4)$  PES, respectivement.

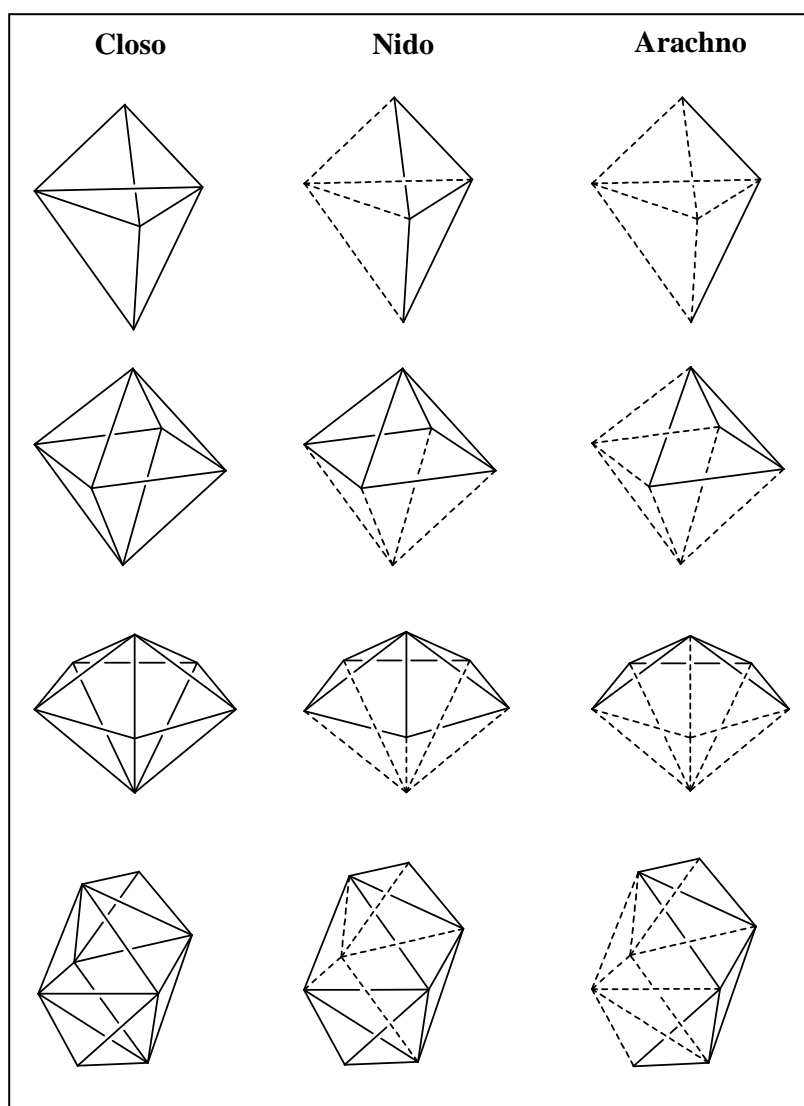


Figure 3. Exemples de polyèdres deltaédriques.

Ces règles de décompte électronique ont été par la suite démontrées de façon très générale à l'aide de la théorie TSH (de l'anglais *Tensor Surface Harmonics*) développée par A. J. Stone [9]. Cette théorie suppose que tous les atomes constituant le squelette du cluster soient situés sur une même sphère. Partant de là, un potentiel sphérique permet de dériver la symétrie des OM de squelette et leurs propriétés nodales, donc leur caractère liant, non liant ou antiliant. L'application du principe de la structure électronique à couche fermée impose alors l'occupation des OM liantes et non liantes et donc le nombre de paires d'électrons de squelette (*PES*) le plus favorable pour la structure considérée.

La théorie PSEP a été ensuite généralisée aux clusters contenant des métaux de transition [13] et autres éléments, à l'aide du concept de l'analogie isolobale appliqué aux fragments coniques [1,14]. Des fragments coniques tels que BH, ou Fe(CO)<sub>3</sub> ont des jeux analogues de 3 orbitales frontières (OF): une de symétrie  $\sigma$  et deux de symétrie  $\pi$ . De plus, ces jeux d'OF analogues contiennent au total le même nombre d'électrons (soit deux dans le cas présent). D'après cette analogie, des fragments isolobaux ont tendance à interagir de la même façon lorsqu'ils sont placés dans des situations géométriques similaires, engendrant ainsi le même type de liaison. Nous avons rapporté dans la figure 4, les orbitales frontières de quelques fragments qui vérifient ce critère et dans la figure 5, des exemples de fragments isolobaux.

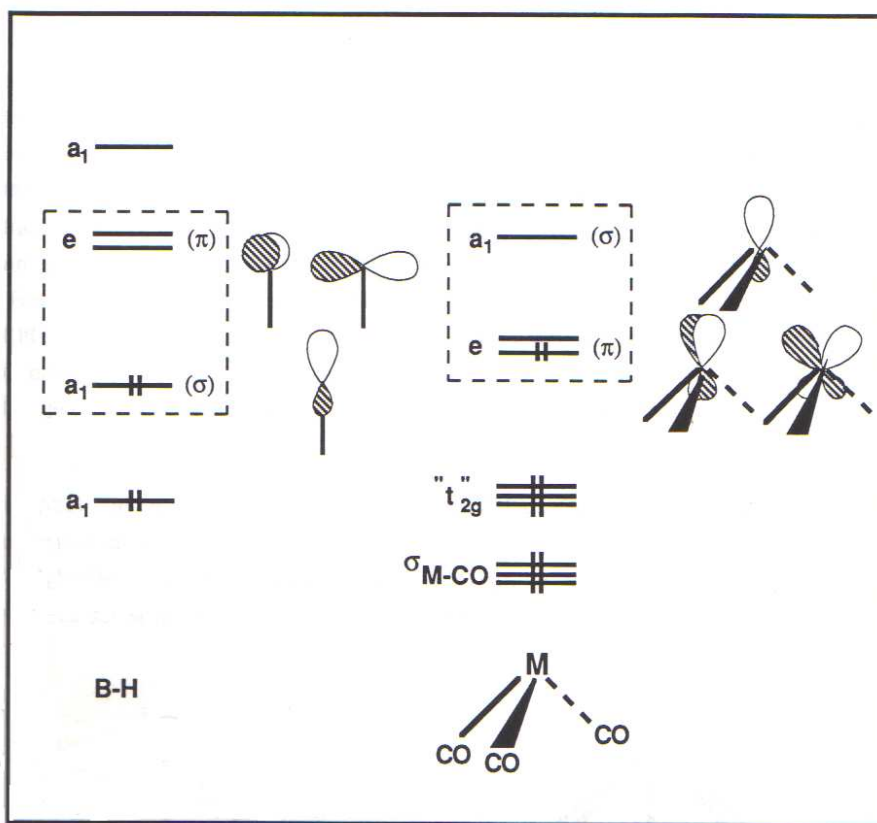
Les règles de la théorie PSEP, ont par la suite été étendues à de nombreux systèmes tels que les clusters à faces ou arêtes pontées ainsi que les clusters contenant un atome encapsulé. La contribution de D. M. P. Mingos dans ce domaine a été très importante [12].

#### **a- Clusters condensés.**

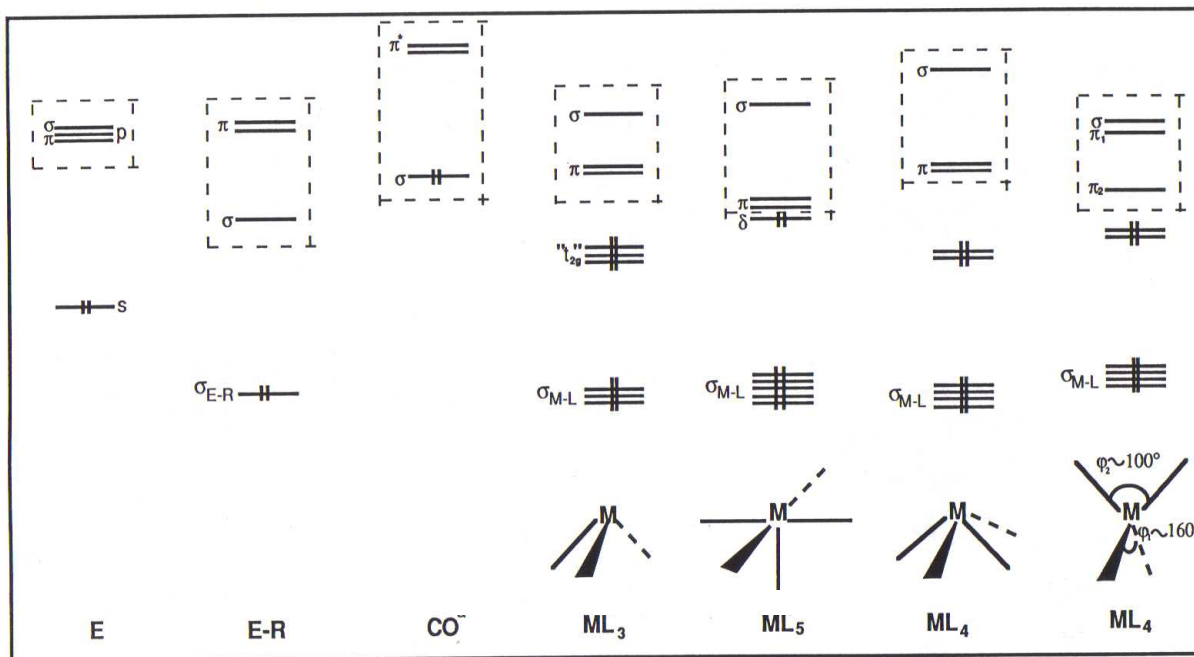
Ces composés proviennent de la condensation de plusieurs polyèdres se partageant un sommet, une arête ou une face. La caractérisation de ces clusters, par leur nombre d'électrons de valence, se fait à l'aide du principe de fusion polyédrique [15,16], ainsi:

Pour deux polyèdres condensés A et B ayant a et b électrons de valence, si les atomes les constituants vérifient la règle des 18 électrons, le nombre d'électrons de valence est calculé par:

- (a+b-18); pour un sommet commun.
- (a+b-34); pour une arête commune.
- (a+b-48); pour une face triangulaire commune.
- (a+b-64); pour une face carrée commune.



**Figure 4.** Orbitales moléculaires frontières des fragments isolobaux BH et  $M(CO)_3$ .



E: élément du groupe principal; M: métal de transition. Ce qui est encadré, c'est le jeu d'OMF.

**Figure 5.** Exemples de fragments isolobaux.

**b- Clusters à arêtes ou faces pontées.**

Nous distinguons deux types de ligands ponteurs [16]:

- Ligands permettant aux atomes constituant la cage cluster d'obtenir leur environnement conique.
- Ligands donnant leurs électrons au squelette du cluster donc, ils contribuent dans le nombre de PES.

**c- Principe du chapeau.**

Ce principe établie par Mingos [17], stipule que le nombre d'OM de squelette liantes d'un deltaèdre, qui contient une ou plusieurs faces coiffées par des fragments coniques, ne change pas, du fait que les OMF du fragment coiffant interagissent avec les OM du cluster non coiffé, provenant des OMF des différents fragments formant le cluster, et qui sont déjà occupées.

**IV.2- Limitation de la théorie PSEP.**

La théorie PSEP est basée sur un certain nombre d'approximations et ne s'applique plus lorsque celles-ci ne sont plus valides. Ainsi, dans le cas de clusters de basse symétrie, en particulier les clusters mixtes constitués de fragments de nature différente (éléments du groupe principal/métaux de transition) [18,19], l'hypothèse de symétrie pseudo-sphérique du cœur du cluster ne peut pas toujours être appliquée, et les décomptes électroniques prévus par les règles PSEP ne sont plus respectés.

Notons aussi, que lorsque la nucléarité des clusters de métaux de transition est grande, l'écart HOMO/LUMO tend à diminuer et le principe de la configuration électronique à couche fermée peut ne plus s'appliquer. La structure électronique associée est souvent à couche ouverte avec des états excités facilement accessibles et l'arrangement structural n'est plus associé uniquement à un seul nombre d'électrons mais à une gamme de comptes électroniques favorables [20].

La théorie PSEP n'est pas toujours respectée dans le cas des clusters métalliques qui contiennent des ligands donneurs  $\pi$ . En effet, les niveaux non liants métalliques sont déstabilisés par l'effet  $\pi$  des ligands rendant ainsi l'écart HOMO/LUMO parfois très faible.

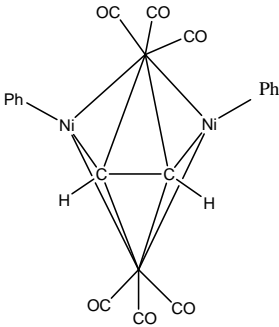
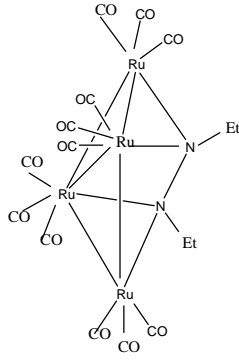
Notons enfin que la théorie PSEP ne permet pas l'évaluation de la stabilité entre différents arrangements. En effet, lorsque plusieurs isomères de squelette respectent les règles PSEP et sont donc attendus comme stables, rien dans ces règles ne permet de prédire leur stabilité relative, comme dans le cas des composés que nous avons étudié dans cette thèse. Ce qui impose l'utilisation de calcul quantique.

### IV.3- Exemples de comptage d'électrons dans les clusters organométalliques.

Un cluster peut être caractérisé par son nombre de PES ou son nombre total d'électrons de valence (*CVE*).

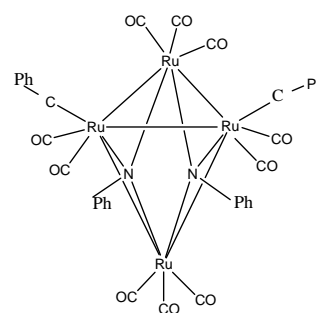
Pour avoir le nombre de PES d'un cluster, il faut prendre les paires d'électrons de squelette (*PES*) qui proviennent des OMF des fragments coniques, auquel on ajoute les électrons des ligands supplémentaires qui pontent des faces ou des arêtes.

Nous donnons quelques exemples de comptages électroniques de quelques structures que nous allons étudiés.

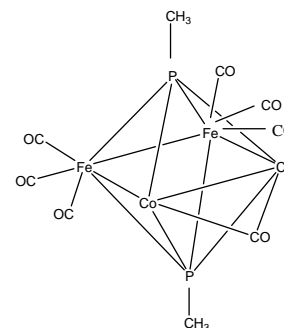
Electrons de squelette	Electrons de valence du cluster	
<b><math>\text{Cp}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4, \eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)</math>:</b>		
2 ( $\text{Fe}(\text{CO})_3$ )	2*2	2*14
2 ( $\text{NiCp}$ )	2*3	2*15
2 ( $\text{CPh}$ )	2*3	2*5
<hr/>	<hr/>	<hr/>
16 (8 PES)	68	
		
<b><math>\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-N}_2\text{Et}_2)</math>:</b>		
4 ( $\text{Ru}(\text{CO})_3$ )	4*2	4*14
2 ( $\text{NEt}$ )	2*4	2*6
<hr/>	<hr/>	<hr/>
16 (8 PES)	68	
		

**$\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)(\mu_3\text{-NPh})_2$ :**

$4(\text{Ru}(\text{CO})_2)$	4	$4*12$
$2(\text{CPh})$	$2*3$	$2*5$
$2(\text{NPh})$	2	$2*3$
$2(\text{CO})$	$2*2$	$2*2$
	<hr/>	<hr/>
	16 (8 PES)	68

 **$\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{Co})_{11}(\mu_4\text{-PMe})_2$ :**

$2(\text{Fe}(\text{CO})_3)$	$2*2$	$2*14$
$2(\text{Co}(\text{CO})_2)$	$2*2$	$2*13$
$\text{CO}$	2	2
$2(\text{PMe})$	$2*3$	$2*6$
	<hr/>	<hr/>
	16 (8PES)	68



**Bibliographie.**

- [1] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Wangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*; John Wiley: New York, (1985).
- [2] (a) N. V. Sidgwick, *Trans. Faraday Soc.*, 19 (1923) 469; (b) C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, 1 (1972) 337.
- [3] (a) R. E. Williams, *Prog., Boron Chem.*, 2 (1970) 51; (b) K. Wade, *Chem. Commun.*, (1971) 792; (c) R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1974; (d) K. Wade, *Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 1; (e) R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 67; (f) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, 9 (1976) 446; (g) K. Wade, *Transition Metal Clusters*, B. F. G. Johnson, Ed, Wiley: New York, (1981) 193.
- [4] Y. Jean, F. Volatron, *Les Orbitales Moléculaires en Chimie*; McGraw-Hill: Paris, (1991).
- [5] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, A161 (1937) 220.
- [6] L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*; Benjamin: New York, (1966).
- [7] L. S. Bartell, *J. Chem. Ed.*, 45 (1968) 754.
- [8] N. V. Sidgwick, H. E Powell, *Proc. Roy. Soc.*, A176 (1940) 153.
- [9] (a) A. Stone, *J. Mol. Phys.*, 41 (1980) 1339; (b) A. J. Stone, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 563; (c) A. J. Stone, M. Alderton, *J. Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2297; (d) A. Stone, *J. Polyhedron*, 3 (1984) 2051.
- [10] (a) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1251; (b) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1627.
- [11] (a) R. E. Williams, *Prog. Boron Chem.*, 2 (1970) 51; (b) K. Wade, *Chem. Commun.*, (1971) 792; (c) K. Wade, *Electron Deficient Compounds*; Nelson: London, (1971); (d) R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1974; (e) K. Wade, *Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 1; (f) M. E. O'Neil, K. Wade, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 461; (g) R. E Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 67; (h) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, 9 (1976) 446.
- [12] (a) D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*; Prendice-Hall, Englewood Cliffs: NJ, (1990); (b) D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.*, 236 (1972) 99; (c) R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3802; (d) D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 15 (1986) 31; (e) D. M. P. Mingos, R. L. Johnson, *Struc. and Bond.*, (Verlag), 68 (1987) 29; (f) D. M. P. Mingos, Z. Lin, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 383; (g) D. M. P. Mingos, M. I. Forsyth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 610; (h) D. M. P. Mingos, *Chem. Commun.*, (1983) 706; (i) D. M. P. Mingos, D. G. Evans, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) C13; (j) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 311; (k) D. M. P. Mingos, S. Weisberger, S.

- Heeb, *New J. Chem.*, 17 (1993) 531; (l) D. M. P. Mingos, Hawes, J. C. *Chem. Commun.*, (1985) 991; (m) R. Johnson, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 647; (n) D. M. P. Mingos, R. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1445; (o) R. Johnson, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 407; (p) D. M. P. Mingos, Z. Lin, *Phys. D. Atoms, Molecules and Clusters*, 28 (1989) 2748; (q) R. Johnson, Z. Lin, D. M. P. Mingos, *New J. Chem.*, 13 (1989) 33; (r) Z. Lin, R. P. F. Kanters, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 91.
- [13] (a) K. Wade, *Chem. Commun.*, (1971) 792; (b) K. Wade, *Electron Deficient Compounds*; Nelson: London, (1971); (c) K. Wade, *Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 1.
- [14] (a) M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1148; (b) R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- [15] J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Struct. And Bond.*, 87 (1997) 81.
- [16] S. Kahlal, Thèse de Doctorat, Rennes 1, (1992).
- [17] J. P. Brennan, R. N. Grimes, R. Schaeffer, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2266.
- [18] J.-F. Halet, *Coord. Chem. Rev.*, 143 (1995) 637.
- [19] K. H. Whitmire, *J. Coord. Chem.*, 17 (1988) 95.
- [20] J. K. Burdett, *Chemical Bonding in Solids*; Oxford: New York, (1995).

**Chapitre -III-**  

---

**Aspects Théoriques et Méthodologie.**  

---

## I. Introduction.

La plupart des outils de modélisation et simulation théoriques font appel à la mécanique quantique. Le choix de la méthode quantique utilisée dépend souvent de la nature et de la taille du système étudié. Nous recherchons souvent le meilleur compromis entre qualité des résultats et un temps de calcul raisonnable. La méthode utilisée dans ce travail est la fonctionnelle de la densité (*DFT*), méthode élaborée qui donne de bons résultats quantitatifs.

Bien que la méthode utilisée dans notre travail soit la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), mais nous ne limiterons pas à cet aspect. Nous donnons quelques notions fondamentales de la chimie quantique et un rappel sur les méthodes Hartree-Fock (*HF*), les méthodes post-HF. Nous exposerons ensuite, les méthodes permettant de traiter les effets relativistes.

## II. Equation de Schrödinger.

### II.1.1- Formulation générale.

La connaissance des propriétés d'un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans sa fonction d'onde  $\Psi$ . La fonction d'onde d'un système composé de  $M$  noyaux et  $N$  électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger [1] indépendante du temps suivante:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Où  $E$  est l'énergie du système et  $H$  est l'hamiltonien du système.  $\Psi$  est la fonction d'onde du système,  $E$  est l'énergie totale.

Pour un tel système, l'hamiltonien non relativiste  $H$  exprimé en unités atomiques a la forme suivante:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k \cdot Z_l}{R_{kl}} \quad (2)$$

$$\hat{T}_E(r) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad \text{Opérateur énergie cinétique électronique.}$$

$$\hat{T}_n(r) = -\sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2 \quad \text{Opérateur énergie cinétique des noyaux de masse } M_k.$$

$$\hat{V}_{EN}(r, R) = -\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad \text{Opérateur d'attraction électron-noyau.}$$

$$\widehat{V}_{EE} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Opérateur de répulsion électron-électron.}$$

$$\widehat{V}_{NN}(R) = \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k \cdot Z_l}{R_{kl}} \quad \text{Opérateur de répulsion noyau-noyau.}$$

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques.

Cette équation ne peut pas être résolue de manière exacte pour les systèmes moléculaires et l'on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

### II.1.2- Approximation de Born-Oppenheimer.

Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\Psi$ .

Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la faible masse des électrons comparée à celle du noyau.

Dans ce cas, la fonction d'onde totale d'une molécule  $\Psi(r, R)$  s'exprime sous forme de produit des fonctions électroniques  $\Psi_{el}(r, R)$  par des fonctions nucléaires  $\Psi_N(R)$ .

$$\Psi(r, R) = \Psi_{el}(r, R) \Psi_N(R) \quad (3)$$

Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique. L'équation de Schrödinger peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. Puisque la fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, la fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires.

$\widehat{H}_{el}$  est l'hamiltonien électronique donné par:

$$\widehat{H}_{el} = \widehat{T}_E(r) + \widehat{V}_{EN}(r, R) + \widehat{V}_{EE}(r) \quad (4)$$

L'hamiltonien électronique est formé de l'énergie cinétique des électrons, l'attraction électrostatique des électrons par le champ des noyaux et la répulsion électrostatique entre électrons. Ce dernier terme empêche la séparation de l'équation à N électrons en N équations monoélectroniques et des approximations supplémentaires sont nécessaires sur la fonction d'onde électronique.

### II.1.3- Principe d'exclusion de Pauli.

Dans le principe de Pauli [3], l'ensemble des coordonnées  $\{x_i\}$  comprend les coordonnées spatiales, mais aussi une coordonnée de spin. Cette grandeur exclusivement quantique peut être associée à un mouvement de rotation intrinsèque à l'électron. Pour un seul électron, l'opérateur de spin  $\hat{s}$  n'accepte que deux valeurs propres:  $+1/2$  et  $-1/2$ . Les fonctions propres de spin associées sont appelées  $\alpha$  et  $\beta$ . La notion de spin n'apparaît pas dans l'opérateur hamiltonien, il n'est donc pas suffisant d'ajouter cette coordonnée de spin à la fonction d'onde. La fonction d'onde d'un système d'électrons est une fonction des coordonnées d'espace et de spin des électrons et elle est aussi fonction propre de l'opérateur hamiltonien électronique. Ce dernier critère, bien que d'une importance capitale, n'est pas suffisant. La fonction d'onde d'un système multi-électronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons:

$$(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) = - (x_1, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N) \quad (5)$$

Cette propriété découle du principe d'indiscernabilité des électrons.

La probabilité de trouver le système électronique dans une configuration donnée reste inchangée si on intervertit les coordonnées spatiales et de spin de deux électrons.

$$|(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N)|^2 = |(x_1, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N)|^2 \quad (6)$$

La fonction d'onde est alors, soit symétrique (et on parle des particules de système de bosons), soit antisymétrique (pour un système de fermions) par rapport à cette permutation. Les bosons sont des particules à spins entiers. Certains noyaux en font partie. Les fermions ont des spins demi-entiers, et les électrons en font partie. Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde polyélectronique, est la forme la plus générale du principe d'exclusion de Pauli [3].

La conséquence la plus importante est qu'on interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin:

$$(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) = - (x_1, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N) \quad (7)$$

Cette égalité n'est possible que si  $(x_1, \dots, x_i, x_i, \dots, x_N) = 0$ . La fonction d'onde doit avoir une forme particulière qui tient compte de cette propriété. La forme la plus utilisée est celle du déterminant de Slater. Nous allons voir que les propriétés d'un déterminant sont exactement celles recherchées pour écrire une fonction d'onde polyélectronique.

### II.1.4- Approximation orbitale.

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [4], consiste à découpler les  $N$  électrons en développant la fonction  $\Psi(1,2,\dots,N)$  en un produit de  $N$  fonctions monoélectroniques de sorte que:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(i) \quad (8)$$

Pour un système à N électrons la fonction d'onde polyélectronique  $\Psi$ , la plus simple s'écrira sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées:

$$\Psi = \phi_1(1) \phi_2(2) \phi_3(3) \dots \phi_N(N) \quad (9)$$

$\phi$  est une orbitale moléculaire monoélectronique.

### III. Méthodes ab initio.

#### III.1- Méthode de Hartree-Fock (HF).

L'approximation Hartree-Fock (HF) est peut-être grossière mais elle permet d'introduire d'importants concepts de la chimie quantique. De plus, elle constitue un point de départ pour beaucoup de méthodes plus sophistiquées.

Cette méthode utilise l'approximation orbitalaire. La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli [3].

Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des n spin-orbitales [5].

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \dots & \psi_1(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(1) & \dots & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (10)$$

D'après la méthode variationnelle [6], le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique. Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales. La méthode Hartree-Fock est l'application du principe variationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater ( $\phi$ ). Les équations de Hartree-Fock [7] peuvent être vues comme les équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies monoélectroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

$$H^{HF} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (11)$$

### III.2- Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (HFR).

La méthode de Roothaan est basée sur la méthode LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) qui décrit les orbitales moléculaires en terme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA) [8]. Cette méthode consiste à exprimer l'orbitale moléculaire  $\phi_k$  par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\varphi_i$

$$\phi_k = \sum_{i=1}^N C_{ik} \varphi_i \quad (12)$$

Les  $C_{ik}$  sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base, N étant le nombre d'OA combinées.

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothaan auxquelles on applique une fois encore le principe variationnel: on minimise l'énergie totale par rapport aux coefficients du développement et l'on obtient alors les équations:

$$\sum_{t=1}^n C_{tk} [F_{tu} - e_k S_{tu}] = 0 \quad (13)$$

$$\sum_{\nu} [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] C_{\mu i} = 0 \quad (14)$$

k = 1, 2, ..., m étant les coefficients des orbitales moléculaires, et t = 1, 2, ..., n étant les coefficients des orbitales atomiques.

Nous aurons les termes suivants:

$$\begin{aligned} F_{tu} &= H_{tu} + G_{tu} \\ H_{tu} &= \int \varphi_t(1) H(1) \varphi_u(1) du_1 \\ G_{tu} &= \sum P_{\lambda\sigma} [\langle tu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle t\lambda | u\sigma \rangle] \end{aligned} \quad (15)$$

Et  $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} C_{\sigma i}$  est la matrice de population pour ce système à couches fermées.

### III.3- Fonctions de base utilisées dans l'approximation LCAO-MO.

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques (OA) est important car il peut influencer sur la précision des résultats obtenus ainsi que le temps de calculs.

Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant:

- Bases formées par les orbitales de Slater (STO) (Slater Type Orbital) [9].
- Bases formées par les orbitales Gaussiennes (GTO) (Gaussian Type Orbital) [10].

### a- Bases d'orbitales de Slater STO.

Elles sont obtenues à partir des orbitales hydrogénoïdes, et ce sont les meilleures OA analytiques et s'écrivent:

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r} \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (16)$$

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques;  $r, \theta, \varphi$  sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron.

$\zeta$  est l'exposant de Slater déterminé, soit par des règles empiriques, soit par optimisation.

Il est donné par:

$$\zeta = \frac{Z}{na_0} \quad (17)$$

$n, l, m$  sont respectivement, le nombre quantique principal effectif, secondaire et magnétique.

$Z$  est la charge nucléaire effective et  $a_0$  est le rayon de l'atome de Bohr.

$N$  est le coefficient de normalisation donné par:

$$N = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n!}} \quad (18)$$

La base est dite simple Zéta (SZ), si l'OA de Hartree-Fock est représentée par une seule STO. Lorsqu'elle est représentée par 2, 3, ... STO, la base est dite double zéta (DZ), triple zéta (TZ). Quand on utilise une seule STO, pour représenter chaque orbitale interne et 2, 3, ... pour représenter les orbitales de valence, la base de fonction obtenue est dite split valence (SV-DZ, SV-TZ, ...).

Les fonctions de types Slater (STO) présentent une forme analytique simple mais si l'on construit une base LCAO de ce type pour un calcul moléculaire, le calcul des intégrales biélectroniques sera particulièrement difficile. La raison en est que le produit de deux orbitales de Slater situées sur des centres différents ne peut être exprimé simplement par une seule fonction. Cet inconvénient a été surmonté par l'introduction des bases Gaussiennes (GTO) dans le calcul en chimie quantique.

### b- Bases d'orbitales Gaussiennes GTO.

Boys [10] a proposé l'utilisation d'un jeu d'orbitales atomiques de type gaussienne (GTO), d'expression:

$$g_R(\alpha, \mu, \nu, w) = N(\alpha, \mu, \nu, w) x_R^\mu y_R^\nu z_R^w e^{-\alpha r_R^2} \quad (19)$$

$\alpha$  est l'exposant de la gaussienne portée par un centre R.

$\mu, \nu, w$  sont des nombres entiers positifs ou nuls dont la somme  $\mu + \nu + w = l$  définit la symétrie de la GTO.

- Si  $l=0$ , la gaussienne est de symétrie s.
- Si  $l=1$ , la gaussienne est de symétrie p., etc...

$N$  est le facteur de normalisation qui est donné par:

$$N = \sqrt{\frac{2^{2n'}(n'-1)!}{(2n'-1)!}} \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n'+1}}{\pi}} \quad (20)$$

$x_R^\mu, y_R^\nu, z_R^w$  sont les coordonnées cartésiennes de l'électron repéré par rapport au centre R.

Les gaussiennes sont des fonctions très populaires en chimie quantique, car le produit de deux gaussiennes centrées sur deux atomes A et B différents peut s'écrire à l'aide d'une seule gaussienne centrée en un point situé sur le segment AB. Le calcul des intégrales biélectroniques sera ainsi considérablement simplifié.

Il existe un nombre important de bases de fonctions gaussiennes possibles. Les plus utilisées sont celles développées par Pople et collaborateurs [11]. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée «base minimale». Ce sigle signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation.

La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par exemple 6-31G\*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné: 6-31G (d). La base 6-31G\* ou 6-31G (d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G\*\* ou 6-31G (p, d) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes.

Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace située au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les

espèces chargées, la présence d'orbitales diffuses est indispensable. On note par le signe +, signifiant la présence d'orbitales diffuses.

### III.4- Méthodes post Hartree-Fock: Le traitement de la corrélation électronique.

Ce sont les méthodes utilisées pour approcher la corrélation à partir de la fonction d'onde HF.

La fonction d'onde Hartree-Fock est un déterminant de Slater, et constitue une approximation plus ou moins bonne de la fonction d'onde exacte. L'antisymétrie du déterminant permet de tenir compte de la corrélation des électrons de même spin, mais pour les électrons de spins différents, l'approximation du champ effectif moyen reste insuffisante. Rien n'empêche dans la fonction d'onde HF de trouver deux électrons de spins opposés, dans la même région de l'espace. L'énergie du système est logiquement toujours surestimée et la plus basse pouvant être obtenue, c'est la limite Hartree-Fock.

Le terme corrélation qualifie la dépendance du mouvement des électrons de spins antiparallèles. On utilise le terme d'échange pour les spins parallèles comme nous l'a vu dans les équations Hartree-Fock.

D'après Löwdin [12], L'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte non-relativiste du système:

$$E_{corr} = E_{HF} - E \quad (21)$$

Le modèle Hartree-Fock est certes très utile pour prédire certaines propriétés atomiques ou moléculaires, mais les méthodes post Hartree-Fock sont parfois nécessaires pour retrouver l'énergie de corrélation, car un traitement de la corrélation électronique plus poussé peut se révéler essentiel pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires.

Parmi ces méthodes post Hartree-Fock, on distingue deux grandes familles: celles qui utilisent le principe variationnel, et celles qui utilisent la théorie des perturbations.

#### a. Approche perturbative Møller-Plesset.

Dans la théorie de perturbation de Møller-Plesset [13], l'hamiltonien total est séparé en deux: une partie qui a les fonctions propres et les valeurs propres du déterminant Hartree-Fock, et une partie perturbée V. L'énergie est alors exprimée comme une somme de ces deux contributions:

$$H|\phi_i\rangle = (F + V)|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle \quad (22)$$

F étant l'opérateur de Fock, et V étant le potentiel de corrélation.

La perturbation la plus couramment utilisée est la perturbation au deuxième ordre. Elle est connue sous le nom de «MP2». Cette méthode est très efficace et requière dans la pratique des temps de calculs acceptables, proportionnels à  $N^5$ , où  $N$  est le nombre d'électrons du système étudié.

La théorie des perturbations présente certains inconvénients. Le développement perturbatif ne converge pas systématiquement. Les méthodes post Hartree-Fock variationnelles reposent sur des combinaisons linéaires des déterminants de Slater de différentes configurations électroniques. On les englobe sous le nom d'interaction de configurations.

#### **b. Méthodes d'interaction de configuration.**

C'est la méthode de l'interaction de configuration (*CI*) ou la méthode «Coupled Cluster» (*CC*) [14]. L'état d'un système peut être décrit exactement à l'aide d'une combinaison linéaire de tous les déterminants construits sur une base infinie d'orbitales.

Les techniques post-HF sont en général très efficaces pour retrouver l'énergie de corrélation, mais cependant à l'heure actuelle elles sont, pour la majeure partie d'entre-elles, trop lourdes pour être applicables à des systèmes dont le nombre d'atomes est grand. Il s'est ainsi parallèlement développé à ces techniques un modèle alternatif qui a atteint le statut de théorie à la fin des années 60. La théorie de la fonctionnelle de la densité, (de l'anglais : Density Functional Theory) (*DFT*) est actuellement la seule permettant l'étude de systèmes chimiques de grande taille avec la prise en compte des effets de la corrélation électronique de manière satisfaisante.

### **IV. La théorie de la fonctionnelle de la densité non relativiste (DFT).**

#### **IV.1. Fondements de la théorie.**

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique et la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique [15-17]. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [18] à la fin des années 1920, qui stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Hohenberg, Kohn et Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Par définition, une fonctionnelle est une application qui a pour variable une fonction (dans notre cas, la densité électronique  $\rho(x)$ ); une fonctionnelle fait correspondre un nombre à une fonction alors qu'une fonction fait correspondre un nombre à un nombre.

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (ou  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système qui détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

#### IV.1.1- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

L'approche développée par Hohenberg et Kohn [19] est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi [18] par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

##### a- Premier Théorème.

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$ , le potentiel  $V_{\text{ext}}(r)$  est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité  $\rho(r)$  de la particule dans son état fondamental. On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Etant donné que  $\rho(r)$  est liée au nombre d'électrons du système. Donc, toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental. Si  $N$  est le nombre d'électrons du système, on a:

$$\int \rho(r) dr = N \quad (23)$$

L'énergie totale  $E_v[\rho]$  peut s'écrire sous la forme:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho v(r) dr + V_{ee}(\rho) = \int \rho v(r) dr + F_{HK}[\rho] \quad (24)$$

Où  $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

On constate que le terme  $V_{ee}[\rho]$  est composé de deux parties; la première correspond à l'interaction coulombienne classique  $J[\rho]$ , et la seconde partie dite non-classique est appelée « *énergie d'échange et de corrélation* ».

$F_{HK}[\rho]$  est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets interélectroniques; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié.

La connaissance de  $F_{HK}[\rho]$  permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle inconnue.

### b- Deuxième théorème.

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie  $E_V[\rho]$ . Pour une densité électronique d'essai,  $\tilde{\rho}(r)$  telle que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  et  $\int \rho(r)dr = N$ , on a toujours:

$$E_V[\rho] \leq E_V[\tilde{\rho}] \quad (25)$$

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que  $E_V[\rho]$  admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. Donc, l'énergie du système est minimale pour la densité électronique exacte. D'après la définition:

$$\delta E_V = \int \frac{\delta E_V}{\delta \rho} d\rho dr = 0 \quad (26)$$

La relation  $\delta E_V = 0$  est donc vérifiée si:  $\frac{\delta E_V}{\delta \rho} = 0$

La résolution du problème consiste à minimiser  $E_V[\rho]$  avec la contrainte  $\int \rho(r)dr = N$ .

On résout le problème par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange et après quelques étapes, on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange:

$$\mu = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HF}[\rho]}{\delta \rho} \quad (27)$$

Où la quantité  $\mu$  est appelée «*potentiel chimique*» du système.

Ces deux principes constituent la base de la théorie mais, réellement, la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn n'est pas définie analytiquement.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$ , et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

#### IV.1.2- Le théorème de Kohn-Sham (KS).

##### a- Définition.

En 1965, Kohn et Sham [20] ont développé une méthode, basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique; une faible correction étant apportée dans un second temps. Pour un système à N électrons sans interaction, Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn [19], un système de référence sans interactions (système fictif), et l'énergie cinétique est calculée selon l'expression:

$$T_S[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | \frac{-1}{2} | \psi_i \rangle \quad (28)$$

$T_S[\rho]$  n'est pas l'énergie cinétique du système étudié (système réel); Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié.

Pour cela, ils ont réécrit la fonctionnelle  $F[\rho]$  de la manière suivante:

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (29)$$

Avec:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (30)$$

La quantité  $E_{xc}[\rho]$  est appelée « énergie d'échange- corrélation ». L'équation (27) devient alors:

$$\mu = V_{eff} + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho[r]} \quad (31)$$

Avec le potentiel effectif  $V_{eff}$ :

$$V_{eff} = V(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{xc}(r) \quad (32)$$

L'équation (32) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de  $V_{eff}(r)$ .

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (33)$$

La densité électronique est donnée par:

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_S |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (34)$$

En pratique, par une méthode autocohérente, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(r)$ . En injectant  $V_{\text{eff}}(r)$  dans l'expression (33) on obtient une nouvelle densité électronique (34). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés en se basant sur le formalisme de Kohn et Sham; les approximations que nous allons décrire par la suite s'inscrivent dans ce cadre.

Cependant, la principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression satisfaisante pour l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{\text{XC}}[\rho]$ , qui peut être considérée comme la somme d'une énergie d'échange  $E_{\text{X}}[\rho]$  et d'une énergie de corrélation  $E_{\text{C}}[\rho]$ . La forme de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation n'étant pas connue, en général. On sait seulement qu'elle dépend du « *trou d'échange-corrélation* » noté  $\rho_{\text{XC}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ .

### **b- Signification physique des orbitales de Kohn-Sham.**

Le théorème de Koopmans [21] permet de donner aux énergies et aux orbitales moléculaires de Hartree-Fock une signification physique, en montrant que l'énergie HF de la plus haute orbitale occupée (*HOMO*) est égale au potentiel de première ionisation.

$$\varepsilon_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}} = -PI_1 \quad (35)$$

Ce théorème de Koopmans fournit généralement une bonne approximation des potentiels d'ionisation. Cependant, il possède deux sources principales d'erreurs, car il ne tient pas compte de la relaxation des orbitales lorsque le nombre des électrons au système est changé, ni des effets de l'ionisation sur la corrélation électronique des positions instantanées des électrons. Ces deux effets se compensent partiellement. Plusieurs travaux ont validé ce théorème [22,23]. Les orbitales de kohn-Sham n'avaient pas de signification physique, mais seulement leur carré permettait de retrouver la densité électronique. Cependant, beaucoup de travaux ont été entrepris, dans le but de donner une explication physique à ces orbitales. Citons, Stowasser et Hoffman [24] qui ont montré que les orbitales de KS et celles de HF sont proches en forme et en symétrie; Baerends et Parr [25,26] ont montré que les orbitales de Kohn-Sham, étaient tout à fait pertinentes pour des études qualitatives.

Dans la pratique, la plupart des tests comparatifs montrent que la DFT sous-estime de plusieurs eV l'opposé du potentiel d'ionisation expérimental [23, 27, 28]. Par exemple, pour l'atome d'hydrogène, la DFT prévoit un potentiel d'ionisation de 7 eV environ, alors qu'il est de 13.7 eV expérimentalement. Cette différence provient largement du problème de la « self-interaction » [29, 30] et du mauvais comportement asymptotique des fonctionnelles d'échange-corrélation qui diminuent très rapidement à longue distance électron-noyau, et surestime donc l'énergie de la HOMO [24, 28, 31]. Cette erreur peut être améliorée en utilisant une fonctionnelle hybride dont la part d'échange exacte corrige partiellement le problème de la self-interaction.

#### IV.1.3- Le trou d'échange-corrélation.

Dans le modèle de Kohn-Sham, la fonctionnelle d'échange et de corrélation doit contenir tous les effets non classiques des interactions électron-électron et la partie non classique qui décrit la corrélation dans l'énergie cinétique  $T[\rho]$ . Une approche possible consiste à définir et à calculer l'échange et la corrélation électronique à partir de l'interaction d'un électron de référence avec son trou d'échange et de corrélation  $\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ . Ce dernier, qui est homogène à une densité électronique, n'est autre que la zone de déplétion créée autour de l'électron pour les électrons de même spin (échange électronique) et pour les électrons de spins opposés (corrélation électronique) qui empêche deux électrons de se trouver au même endroit [32].

Introduisons les matrices densité réduites d'ordre un ( $\rho_1$ ) et d'ordre deux ( $\rho_2$ ) [33]:

$$\rho_1(\vec{r}_1', \vec{r}_1) = n \int \dots \int \Psi(x_1', x_2, x_3, \dots, x_n) \Psi^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) ds_1 ds_1' dx_2 \dots dx_n$$

$$\rho_2(\vec{r}_1' \vec{r}_2', \vec{r}_1 \vec{r}_2) = \frac{n(n-1)}{2} \int \dots \int \Psi(x_1', x_2', x_3, \dots, x_n) \Psi^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) ds_1 ds_1' ds_2 ds_2' dx_3 \dots dx_n \quad (36)$$

Avec pour termes diagonaux:

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_2(\vec{r}_1 \vec{r}_2, \vec{r}_1 \vec{r}_2) \quad , \quad \rho_1(\vec{r}_1) = \rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1) \quad (37)$$

A partir de ces matrices densité, l'interaction électronique totale  $V_{ee}[\rho]$  s'exprime de la façon suivante:

$$V_{ee}[\rho] = \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (38)$$

La répulsion coulombienne classique  $J[\rho]$  s'écrit alors:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (39)$$

Si l'on écrit:

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_1(\vec{r}_1) [ \rho_2(\vec{r}_2) + \rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) ] \quad (40)$$

On obtient pour expression de  $V_{ee}$  :

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\vec{r}_1) \rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (41)$$

Le premier terme représente la répulsion électronique classique, alors que le second contient tous les effets non classiques. La densité  $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  représente la probabilité de trouver les électrons 1 et 2 respectivement en  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ . Il est intéressant de remarquer qu'elle s'écrit dans l'équation (39) comme la probabilité inconditionnelle ( $\rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2)$ ) de trouver l'électron 1 en  $\vec{r}_1$  quand l'électron 2 est en  $\vec{r}_2$  quels que soient  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ , corrigée par une probabilité conditionnelle  $\rho_1(\vec{r}_1) \rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  qui dépend explicitement des positions des électrons 1 et 2. Il s'en suit d'après l'équation (40) que la probabilité conditionnelle est un terme correctif toujours négatif, c'est-à-dire que le trou d'échange-corrélation est homogène à une densité de charge de signe opposé à la densité électronique. On a:

$$\int \rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (42)$$

C'est-à-dire que le trou d'échange et de corrélation contient une charge de signe opposé à celle de l'électron. Il est souvent exprimé comme la somme de deux trous distincts: le trou d'échange (*dit trou de Fermi*)  $\rho_x$  et le trou de corrélation (*dit trou de Coulomb*)  $\rho_c$ , qui s'intègrent respectivement en -1 et 0. En d'autres termes, si l'on décompose la fonctionnelle d'échange-corrélation comme une somme d'une fonctionnelle d'échange  $E_x$  et d'une fonctionnelle de corrélation  $E_c$ , on peut écrire:

$$\begin{aligned} E_x[\rho] &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\vec{r}_1) \rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ E_c[\rho] &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\vec{r}_1) \rho_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (43)$$

Les énergies d'échange et de corrélation sont donc, respectivement, décrites par des interactions électrostatiques classiques entre la distribution de charge  $\rho_1$  du système et les distributions de charge  $\rho_x$  et  $\rho_c$ . L'équation (42) montre que l'énergie d'échange est directement liée à la topologie du trou de Fermi. Plus la densité  $\rho_x$  est localisée autour de l'électron situé en  $\vec{r}_1$ , plus l'interaction coulombienne  $\{ \rho_1(\vec{r}_1) \rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) / r_{12} \}$  devient forte.

En pratique, les trous de Fermi et de Coulomb sont rarement utilisés tels quels. On leur préfère leur moyenne sphérique (notée  $\bar{\rho}_{xc}$ ) qui est souvent plus simple à manipuler et qui s'accorde davantage aux trous "vrais" [34, 35]. La fonctionnelle  $E_{xc}$  prend alors la forme d'une somme:

$$E_{xc}[\rho] = -\frac{4\pi}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) d\vec{r}_1 (|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)^2 d(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (44)$$

Pour laquelle il reste à déterminer la meilleure approximation possible de la densité  $\bar{\rho}_{xc}$ .

#### IV.1.4- Les fonctionnelles d'échange et de corrélation.

Trois grandes familles de fonctionnelles  $E_{xc}$  sont généralement utilisées en DFT.

##### a. L'approximation de la densité locale (LDA).

L'approximation de la densité locale dite LDA « *Local Density Approximation* » développée dans les années 1960-70 [16, 17, 36], stipule qu'en première approximation que la densité peut être considérée comme étant localement constante. C'est le modèle le plus simple. Ainsi, le système est assimilé à un gaz d'électrons homogènes [17].

La fonctionnelle d'échange-corrélation s'exprime de la manière suivante [34]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (45)$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène. Cette énergie peut directement se calculer à partir du trou d'échange-corrélation [34]:

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}_1)) = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_{xc}^{LDA}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (46)$$

L'énergie d'échange-corrélation est constituée de deux termes; énergie d'échange  $\varepsilon_x$  et énergie de corrélation  $\varepsilon_c$ , telle que:

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (47)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [37]:

$$E_x^{LDA}[\rho] = C_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (48)$$

Pour la fonctionnelle d'énergie de corrélation, aucune forme analytique exacte n'est connue. Elle est calculée numériquement [38].

La fonctionnelle approchée la plus connue, a été donné par Vosko, Wilk et Nusair (VWN), en 1980 [38]. Elle est basée sur une interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [39]. Son expression est la suivante:

$$E_c(r_s) = \frac{A}{2} \left[ \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left( \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} \right) + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \quad (49)$$

avec:  $r_s$ , rayon de Wigner-Seitz, relié à la densité électronique par:  $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \rho$ ;  $x = \sqrt{r_s}$ ;

$$X(x) = x^2 + bx + c; \quad Q = \sqrt{4c - b^2}.$$

et:  $A = 0.0621814$ ;  $x_0 = -0.409286$ ;  $b = 13.0720$ ;  $c = 42.7198$ .

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour Local Spin Density Approximation). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [40] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants.

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock.

Les performances sont particulièrement bonnes pour le calcul de propriétés moléculaires comme les moments multipolaires, les fréquences de vibration qui sont généralement en bon accord avec l'expérience. Par contre, elle a tendance à sous-estimer les longueurs de liaisons dans les molécules et surestimer les énergies de liaisons. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées.

Cependant, ce modèle s'est révélé insuffisant pour décrire des systèmes possédant d'importantes inhomogénéités de la densité électronique, comme les systèmes moléculaires.

### **b. L'approximation des gradients généralisés (GGA).**

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une

variation spatiale. Les méthodes dites GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [34], appelées méthodes non locales, constituent la deuxième famille des fonctionnelles. Elles ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient  $\vec{\nabla}(\rho)$  (c'est-à-dire sa dérivée première).

Le plus souvent, elles sont utilisées comme termes correctifs aux fonctionnelles locales, c'est-à-dire que la fonctionnelle  $E_{XC}$  est généralement décomposée en une contribution LDA et une contribution des gradients. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme:

$$E_{XC}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho] + E_X^{GGA}[\rho] + E_C^{GGA}[\rho] \quad (50)$$

Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Pour les systèmes chimiques, il s'avère qu'elle donne des résultats moins bons que la LDA. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA:

$$E_{XC}^{GGA} = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho, \Delta\rho) dr \quad (51)$$

Où  $\varepsilon_{XC}^{GGA}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dans la recherche d'expressions analytiques de  $\varepsilon_{XC}^{GGA}$ .

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange de Becke (*B88*) [41] et de Perdew et Wang (*PW91*) [42] ou bien encore mPW (*modified Perdew-Wang*) [43]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique.

Les fonctionnelles d'échange B88 (*Becke88*) [41], P (*Perdew86*) [43] ou PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*) [44] sont construites de cette manière.

Pour la corrélation, on dispose, entre autres, de Lee, Yang et Parr (*LYP*) [45].

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA. Cependant, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. Les fonctionnelles dites meta-GGA (ou *m-GGA*) ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes GGA. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent

certaines problèmes au niveau de la stabilité. On peut citer comme exemple, la fonctionnelle de corrélation B95 développée par Becke [46].

### c. Les fonctionnelles hybrides.

Afin d'augmenter encore les performances de la DFT, une troisième famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation a été définie, c'est celle des fonctionnelles dites hybrides ou bien de fonctionnelles H-GGA (*Hybrid-GGA functional*) introduites par Becke en 1993 [47].

L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis plusieurs années le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique.

Elles font intervenir à la fois la fonctionnelle d'échange calculée dans le modèle HF et les fonctionnelles locales et non locales d'échange et de corrélation de la DFT à travers la combinaison linéaire suivante:

$$E_{XC}[\rho] = a E_X^{HF}[\rho] + b E_X^{LDA}[\rho] + c E_X^{NLD}[\rho] + d E_C^{LDA}[\rho] + e E_C^{NLD}[\rho] \quad (52)$$

Dans cette équation, les coefficients doivent satisfaire les conditions  $a + b = 1$  et  $d = e$ . Ces paramètres semi-empiriques ont été ajustés par Becke de façon à reproduire au mieux les énergies de liaison d'une série de molécules de référence.

La fonctionnelle B3LYP, qui signifie Becke-3 paramètres-Lee, Yang, Parr représentait ainsi 80% d'utilisation sur la période 1990-2006 [48], qui est la B3 de Becke améliorée par Stevens en 1994. La fonctionnelle BLYP indique qu'il s'agit d'un calcul DFT avec la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, (LYP), les fonctionnelles B3P86, B3PW91 et PBE0 qui sont implémentées dans les logiciels « *Gaussian 03* » [49] et « *ADF2008* » [50] qui se sont montrées efficaces pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques.

Elles donnent en particulier d'excellents résultats dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition [51].

D'autres types de fonctionnelles dites HM-GGA (*Hybrid-Meta GGA functional*) représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnelles hybrides, la différence est que l'on part de fonctionnelle m-GGA à la place de GGA. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (c'est-à-dire le laplacien de la densité). C'est le cas, par exemple, de la fonctionnelle B1B95 [46].

## V. La théorie de la fonctionnelle de la densité relativiste.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn [16] ont été vérifiés, en utilisant l'hamiltonien de Dirac [52], pour l'état fondamental d'un système non dégénéré, dans le cas non relativiste.

Dans le cadre relativiste, ces théorèmes ont été appliqués de la même façon.

### V.1- Equation de Dirac.

Il s'agit au départ d'une tentative pour incorporer la relativité restreinte à des modèles quantiques, avec une écriture linéaire entre la masse et l'impulsion. L'opérateur Hamiltonien dans l'équation de Schrodinger n'est valable que pour des particules dont la vitesse n'est pas de l'ordre de celle de la lumière. Rappelons que l'effet relativiste se manifeste dans la masse d'une particule par:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (53)$$

Cependant, il a été montré que pour les éléments lourds, les électrons de cœur, très contraints spatialement, atteignent des vitesses proches de la vitesse de la lumière. Pour ces atomes, les effets de la relativité ne doivent pas être négligés et entrent dans le calcul des propriétés physico-chimiques. Donc, il est nécessaire d'appliquer le formalisme de la relativité restreinte.

Pour tenir compte de ces effets relativistes, l'hamiltonien classique est remplacé par un opérateur à quatre composantes (les trois variables d'espace et la variable de spin) appelé hamiltonien de Dirac [52].

L'hamiltonien électronique relativiste d'un système comportant N noyaux et n électrons est donné par:

$$H_{rel}^{el} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_D(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{i,j}} \quad (54)$$

Où  $\hat{h}_D(i)$  est l'hamiltonien monoélectronique de Dirac [52]:

$$\hat{h}_D(i) = -c \hat{\alpha} \left( \hat{p} - q \vec{A} \right) - \beta mc^2 + qV \quad (55)$$

L'énergie totale relativiste d'un système à n électrons, dans le cadre du modèle de Kohn-Sham supposant un système d'électrons sans interaction se mouvant dans un potentiel extérieur  $v(r)$  est donnée par:

$$E_{Tot}^{Dirac} = \sum_{i=1}^n \int (\phi_i^+ c \sigma \cdot p \chi_i + \chi_i^+ c \sigma \cdot p \phi_i - 2c^2 \chi_i^+ \chi_i) dr + \int \rho(r) v_n(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r_2)}{|r - r_2|} dr dr_2 + E_{xc}(\rho) \quad (56)$$

$$\text{Où} \quad \rho = \sum_{i=1}^n (\phi_i^+ \phi_i + \chi_i^+ \chi_i) \quad (57)$$

Et  $v_n(\mathbf{r})$  est le potentiel d'attraction électron-noyau.

Les équations relativistes équivalentes aux équations de Kohn-Sham s'écrivent:

$$c\sigma \cdot p\chi_i + v\phi_i = E_i\phi_i \quad (58)$$

$$c\sigma \cdot p\phi_i - 2c^2\chi_i + v\chi_i = E_i\chi_i \quad (59)$$

$$\text{Où} \quad v(\mathbf{r}) = v_n(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(r_2)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (60)$$

En introduisant les équations relativistes (58) et (59) dans (56), on obtient:

$$E_{Tot} = \sum_{i=1}^n E_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (61)$$

Concernant les systèmes de faible relativité, l'hamiltonien de Dirac peut être développé au second ordre par rapport au terme  $v/c$ , où  $v$  est la vitesse de l'électron et  $c$  la vitesse de la lumière. Ce qui donne l'hamiltonien de Pauli suivant:

$$\hat{h}_{Pauli}(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{\|\vec{r}_i - \vec{R}_A\|} + \hat{w}_{mv}(i) + \hat{w}_D(i) + \hat{w}_{so}(i) + \hat{w}_s(i) \quad (62)$$

Une série de termes correctifs est ajouté à l'hamiltonien monoélectronique non relativiste. Nous distinguons deux catégories [51,53]:

Les corrections scalaires  $\hat{w}_{mv}$  et  $\hat{w}_D$ , qui représentent les effets relativistes scalaires conservent les symétries relativistes. Elles modifient les énergies et les formes des orbitales électroniques données par le calcul non relativiste.

Les termes non scalaires  $\hat{w}_{so}$  et  $\hat{w}_s$ , dont le second est nul en l'absence de champ magnétique, brisent les symétries relativistes. Ils sont à l'origine de l'éclatement des niveaux électroniques non relativistes par couplage spin-orbite ( $\hat{w}_{so}$ ) ou par interaction entre le spin électronique et un champ magnétique extérieur ( $\hat{w}_s$ ). Ces termes non-scalaires, sont pris en compte dans le calcul d'observables spectroscopiques.

## V.2- Traitement des effets relativistes et pseudopotentiel.

Du point de vue du calcul de chimie quantique, il y a deux façons de tenir compte de ce phénomène. La première consiste à considérer que les électrons de cœur ne participent pas aux recouvrements qui gouvernent la chimie moléculaire et de les décrire uniquement par leurs effets sur la charge effective du noyau. On parle de pseudopotentiels, qui est une méthode qui consiste à remplacer les orbitales de valence réelles, obtenues par un calcul relativiste tous électrons, par des pseudo-orbitales et l'interaction coeur-électron par un potentiel effectif, appelé dans ce cas pseudopotentiel atomique relativiste de coeur [54]. Ces pseudopotentiels reproduisent donc les résultats obtenus par calculs relativistes tous électrons. Ces calculs sont beaucoup plus justes

qu'un calcul tous électrons non relativiste. Donc, l'avantage de cette méthode est de simplifier les calculs puisqu'on ne considère explicitement que les électrons de valence.

L'inclusion des effets relativistes scalaires est plutôt simple puisqu'ils interviennent dans le potentiel effectif du cœur.

Les électrons de valences sont traités explicitement à l'aide d'une base atomique optimisée pour l'expression d'un pseudopotentiel donné. On peut citer à titre d'exemples les pseudopotentiels de Stoll et al. Souvent nommés « *SDD* » [55] et « *Lanl2dz* » par Hay et Collaborateurs [56].

Il existe également des méthodes sans pseudopotentiel pour lesquelles on explicite tous les électrons. C'est le cas de la transformation de Douglas-Kroll-Hess (*DKH*) [57], qui permet de tenir compte de façon approchée des effets relativistes scalaires (effets de Darwin).

Elle donne des résultats très satisfaisants sans augmentation significative du temps de calcul.

### V.3- L'approximation du "cœur gelé" (frozen core).

Afin de diminuer le temps de calcul, en réduisant la taille de l'ensemble de base variationnel, l'approximation de «cœur gelé» [58] a été introduite.

Cette approximation est fondée sur l'hypothèse que la fonction d'onde du système peut être décomposée en une partie de cœur et une partie de valence, ce qui est le cas dans le formalisme Hartree-Fock mais pas dans les méthodes corrélées. L'énergie de l'atome est la somme des deux énergies de cœur et de valence.

Un calcul tout électron relativiste effectué dans le cadre de cette hypothèse nécessite juste la résolution de l'équation de valence:

$$H_V \Phi_V = E_V \Phi_V \quad (63)$$

Où l'hamiltonien de valence qui définit l'interaction de cœur-valence est donné par l'expression suivante:

$$\hat{H}_V = \sum_{i=n_c}^n \left[ \hat{h}_D(i) + \sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=n_c+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (64)$$

Or, l'hamiltonien de valence  $\hat{H}_V$  contient un terme d'interaction cœur-valence  $\sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}}$ ,

comportant l'interaction coulombienne entre chaque électron de cœur et chaque électron de valence. Donc, pour résoudre l'équation de valence, il faut calculer toutes les intégrales biélectroniques entre chaque électron de cœur et chaque électron de valence. De ce fait, le calcul nécessite un temps considérable. L'introduction d'un potentiel effectif paramétré à la place des interactions cœur-valence permet de simuler l'effet des électrons de cœur sur la valence, ce qui diminue le coût calculatoire. La densité de charge totale et le potentiel sont obtenus dans les régions de valence et de cœur, ignorant seulement le léger changement des orbitales de cœur

profondes sur la formation de la liaison chimique. En effet, les orbitales atomiques du cœur profond interviennent très peu dans la formation de liaisons.

Dans nos calculs sur les complexes organométalliques de l'osmium, le cœur gelé choisi pour l'élément Os est relativement petit [Os.5d]. Pour les autres éléments (atomes légers) utilisés dans les complexes étudiés, à savoir Le fer, le ruthénium, le carbone, l'azote, l'oxygène, le phosphore, le soufre, le cœur est respectivement [Fe.3d], [Ru.4d] [C.1s], [N.1s], [O.1s], [P.2p], [S.2p].

#### V.4- L'approximation relativiste ZORA.

L'approximation ZORA de l'anglais (*Zeroth Order Regular Approximation*) est la plus utilisée parmi les techniques qui tiennent compte des effets relativistes dans le cas des systèmes contenant des atomes lourds.

Elle est obtenue par l'introduction de l'approximation de Foldy-Wouthuysen [59] dans l'équation de Dirac [52]. Elle est donnée par l'expression suivante:

$$E_{Tot}^{scaled} = \sum_{i=1}^N E_i^{scaled} - 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}(\rho) - \int \rho(r_1) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r_1)} dr_1 \quad (65)$$

#### \* L'approximation de Foldy-Wouthuysen.

Cette approximation consiste à trouver une matrice unitaire qui transforme la grande composante  $\phi_i$  et la petite composante  $\chi_i$  de la fonction d'onde de Dirac en terme de fonction d'onde transformée  $\Phi^{FW}$  de Foldy-Wouthuysen [59, 60]. La matrice unitaire U est donnée par:

$$U = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} & \frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} X^+ \\ \frac{1}{\sqrt{1+XX^+}} X & \frac{1}{\sqrt{1+XX^+}} \end{bmatrix} \quad (66)$$

Où X satisfait à la relation  $\chi_i = X\phi_i$ .

L'énergie ainsi obtenue à partir de la transformation de Foldy-Wouthuysen [59, 60] est donnée par:

$$E_{Tot}^{FW} = \sum_{i=1}^n \int (\Phi_i^{FW})^+ \frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} (c\sigma \cdot pX + X^+c\sigma \cdot p - 2c^2 X^+X + v + X^+vX). \quad (67)$$

$$\frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} \Phi_i^{FW} dr - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r_2)}{|r-r_2|} dr dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr$$

$$\text{Où: } \rho = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} \Phi_i^{FW} \right]^+ \left[ \frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} \Phi_i^{FW} \right] + \left[ X \frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} \Phi_i^{FW} \right]^+ \left[ X \frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} \Phi_i^{FW} \right] \quad (68)$$

$$\alpha(\omega) = \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \quad (69)$$

## V.5- Applications de la fonctionnelle de la densité à l'étude théorique de complexes organométalliques.

### a. Choix de la méthode de calcul.

Dans la pratique, la méthode de calcul doit être choisie en fonction du système chimique, des propriétés que l'on souhaite étudier et de la précision voulue (précision se rapprocher des systèmes expérimentaux).

Les clusters étudiés dans cette thèse présente au minimum une trentaine d'atomes, parmi eux des atomes lourds, la méthode choisie doit être adaptée pour l'étude de ce genre de composés, De plus, il sera nécessaire non seulement d'accéder à l'énergie d'un cluster, mais également de pouvoir optimiser sa géométrie sans contrainte de symétrie et calculer son spectre vibrationnel.

Les méthodes DFT ont montré leur efficacité dans le calcul des structures moléculaires et le calcul des fréquences des modes normaux de vibration. Et leur utilisation pour l'étude de complexes de métaux de transition a été largement validée. De ce fait, nous avons opté pour cette méthode.

La DFT a également été étendue au domaine de la chimie quantique relativiste. Au contraire des méthodes basées sur les équations Dirac-Kohn-Sham utilisant les théories dites à quatre-composantes qui sont extrêmement exigeantes en temps de calcul, d'autres méthodes basées sur les théories à deux composantes (traitement formel des composantes électroniques seulement avec deux composantes spin-haut et spin-bas) utilisant des hamiltoniens de type Pauli, offrent maintenant la possibilité d'effectuer des calculs permettant d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus au moyen des post-HF avec un coût en temps de calcul nettement moindre. Citons, la technique ZORA [61] que nous avons utilisé au cours de ce travail pour les composés contenant le métal osmium. Pour la plupart des complexes organométalliques, ces méthodes permettent une description satisfaisante et cohérente des systèmes moléculaires et de leurs observables physiques associées [35,62].

### b. Energies de liaison.

La méthode DFT permet d'obtenir d'excellents résultats pour la détermination des grandeurs énergétiques et structurales, par comparaison à ceux obtenus en HF. Par rapport à l'expérience, la méthode DFT/LDA surestiment les énergies de liaisons [63]. Par contre, les

corrections non locales (BP86) améliorent les résultats LDA et les valeurs prédites s'accordent à l'expérience à environ 5 kcal/mol [64].

### c. Structures moléculaires.

Les longueurs de liaisons obtenues par l'intermédiaire d'un calcul DFT, par une fonctionnelle locale sont trop courtes, donc sousestimées, par comparaison aux distances expérimentales. Cependant, les corrections non locales corrigent cette erreur induite, du fait qu'elles allongent les distances métalliques et les distances métal-élément du groupe principal, l'écart à l'expérience, généralement, est compris entre 0.01 et 0.06 Å [63,65]. Les erreurs maximales sur les angles de liaison et de torsion sont respectivement d'environ 1° et 3° [66].

### d. Fréquences de vibration.

Les fréquences de vibration, obtenues à partir des dérivées secondes de l'énergie moléculaire comme fonction des coordonnées nucléaires, sont généralement bien reproduites en DFT, tout particulièrement pour les complexes organométalliques. En effectuant une étude comparative entre les fréquences obtenues en DFT et HF ou même post-HF, Wong a montré dans sa revue [67] que les résultats obtenus en DFT sont beaucoup meilleurs que ceux trouvés en HF ou post-HF. Une statistique réalisée sur 122 systèmes moléculaires établit que les déviations moyennes à l'expérience sont 64 cm<sup>-1</sup> pour les résultats post-HF (MP2), mais seulement de 34 à 48 cm<sup>-1</sup> pour les calculs DFT de type hybride. En terme de pourcentage, les fonctionnelles locales commettent une erreur de l'ordre de 2% qui est ramenée à 1% par l'utilisation des corrections de gradient. L'erreur HF est généralement supérieure à 10% [68].

**Bibliographie.**

- [1] (a) E. Schrödinger, Ann. Phys., 79 (1926) 361; (b) Schrödinger, E. Ann. Phys., 79 (1926) 489.
- [2] D. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. Rev., 84 (1927) 457.
- [3] W. Pauli, Phys. Rev., 58 (1940) 719.
- [4] (a) D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos., 24 (1928) 89; (b) D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos., 24 (1928) 426.
- [5] (a) J. C. Slater, Phys. Rev., 48 (1930) 35; (b) J. C. Slater, Adv. Quantum Chem., 6 (1972) 1.
- [6] D. M. Hirst, A computational Approach to Chemistry, Blackwell Scientific Publications, John P. Simons Ed., (1990).
- [7] V. Z. Fock, Phys., 61 (1930) 126.
- [8] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23 (1951) 69.
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev., 36 (1930) 57.
- [10] S. F. Boys, F. Bernardi, Molec. Phys., 19 (1970) 553.
- [11] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 939.
- [12] P. O. Löwdin, Avan. Chem. Phys., 2 (1959) 207.
- [13] C. Møller, M. S. Plesset, Phys. Rev., 46 (1934) 618.
- [14] A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Macmillan: New-York, (1982).
- [15] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, Journal of Molecular Structure: Theochem., (2006) 762.
- [16] C. Adamo et al, Journal of Molecular Structure, Theochem, 493 (1999) 145.
- [17] C.-K. Skylaris, thèse de Doctorat, The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry, Université de Cambridge, (1999).
- [18] (a) L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc., 23 (1927) 452; (b) E. Fermi, Rend. Accad., 6 (1927) 602; (c) E. Fermi, Z. Phys., 48 (1928) 73; (d) E. Fermi, Rend. Accad., 7 (1928) 342.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., A 136 (1964) 864.
- [20] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A 140 (1965) 1133.
- [21] T. Koopmans, Physica., 1 (1934) 104.
- [22] P. Politzer, F. Abu-Awwad, Theor. Chim. Acc., 99 (1998) 83.
- [23] G. Zhang, C. B. Musgrave, J. Phys. Chem., 111 (2007) 1554.
- [24] R. Stowasser, R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 3414.
- [25] E. J. Baerends, O. V. Gritensko, J. Phys. Chem., 101 (1997) 5383.
- [26] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, Jr. phys. Rev. Lett., 49 (1982) 23.
- [27] R. Stowasser, R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 3414.
- [28] J. P. Perdew, M. R. Norman, J. Phys. Chem., 26 (1982) 5445.

- [29] R. Stowasser, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 3414.
- [30] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 2547.
- [31] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 4439.
- [32] (a) H. Chermette, *L'Actualité Chim.*, 7 (1996) 10; (b) M. A. Buijse, E. J. Baerends, *Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, p1., (1991); (c) J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, M. M. Alavarez, S. J. Anz, H. Ersching, ed., Academic Verlag: Berlin, (1991); (d) M. Levy, H. Ou-Yang, *Phys. Rev.*, A38 (1988) 625; (e) C. J. Umrigar, X. Gonze, *Phys. Rev.*, A50 (1994) 3827.
- [33] (a) E. Fermi, *Rend. Acad. Lincei*, 6 (1927) 602; (b) L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23 (1927) 542.
- [34] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, (1989).
- [35] T. Ziegler, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 651.
- [36] J. R. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, 25 (1970) 1023.
- [37] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [38] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [39] D. M. Ceperley, B. L. Adler, *Phys. Rev. Lett.*, 45 (1980) 566.
- [40] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 81 (1951) 385.
- [41] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38 (1988) 3098.
- [42] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, 33 (1986) 8800.
- [43] J. P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 16533.
- [44] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- [45] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [46] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 1040.
- [47] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 1372.
- [48] S. F. Sousa, P. A. Fernandes et M. J. Ramos, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 10439.
- [49] Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Shlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Milliam, S. S. Yyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Reag, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. P. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewsky, S. Dapprich, A. D. Daniel, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S.

Clifford, J. Ciolowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).

[50] (a) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. A. G. van Gisbergen, G. C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF*, *J. Comput. Chem.*, 22 (2001) 931; (b) G. C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, Towards an order-N DFT method, *Theor. Chem. Acc.*, 99 (1998) 391; (c) ADF2008.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.

[51] N. Barros, Thèse en Physico-Chimie Théorique, Université de Toulouse, juin, (2007).

[52] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London*, 117 (1928) 610.

[53] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe, *Mécanique Quantique*, Hermann, 2 (1986).

[54] J. C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.*, 116 (1959) 284.

[55] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll et H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 212.

[56] (a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 270; (b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 28; (c) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 29.

[57] (a) G. Jansen, B. A. Hess, *Phys. Rev.*, 39 (1989) 6016; (b) R. Samzow, B. A. Hess et G. Jansen, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 122.

[58] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll et H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 212.

[59] (a) L. L. Foldy, S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.*, 78 (1950) 29; (b) E. Van Lenthe, E. J. Baerends, G. S. Nijders, *J. Chem. Phys.*, 99 (1993) 4597; (c) E. Van Lenthe, E. J. Baerends, G. S. Nijders, *J. Chem. Phys.*, 101 (1994) 9783.

[60] E. Van Lenthe, Thèse de Doctorat, Université libre d'Amsterdam, (1996).

[61] E. Van Lenthe, PhD Thesis, "the ZORA equation", Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, (1996).

[62] T. Ziegler, *Can. J. Chem.*, 73 (1995) 743.

[63] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 6057.

[64] D. Salahub, DFT95, Meeting "6<sup>th</sup> international Conference on the applications of Density Functional Theory", Paris, (1995).

[65] A. El kechai, Thèse de Doctorat, Université de Tizi Ouzou, (2010).

[66] J. E. McGrady, T. Lovell, R. Stranger, M. G. Humphrey, *Organometallics*, (1997) 4004.

[67] M. W. Wong, *Chem. Phys. Lett.*, 256 (1996) 391.

[68] L. Fadel, Thèse de Doctorat d'état, Université de Constantine, (2006).

## **CHAPITRE -IV-**

---

**Etude de la diversité et de la stabilité de clusters organométalliques mixtes de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES (M= métal de transition, E= élément du groupe principal)**

**(M= Fe, Ru, Os, Co; E= CH, N, P, NH, PH, S).**

---

## I. Introduction.

Les clusters de métaux de transition carbonylés peuvent réagir avec de nombreuses molécules  $E_2$  (E= élément du groupe principal) telles que  $C_2R_2$ ,  $N_2R_2$  et  $N_2$ , donnant lieu à une grande variété de complexes organométalliques mixtes. Parmi eux, les clusters de cœur  $M_4E_2$  (M= métal de transition; E= élément du groupe principal), à six sommets adoptant un arrangement octaédrique. C'est-à-dire le squelette est formé de quatre métaux et deux éléments du groupe principal. Ils présentent un grand nombre d'arrangements structuraux qui sont caractérisés par des structures différentes pour un même compte électronique et par des comptes différents pour des structures différentes.

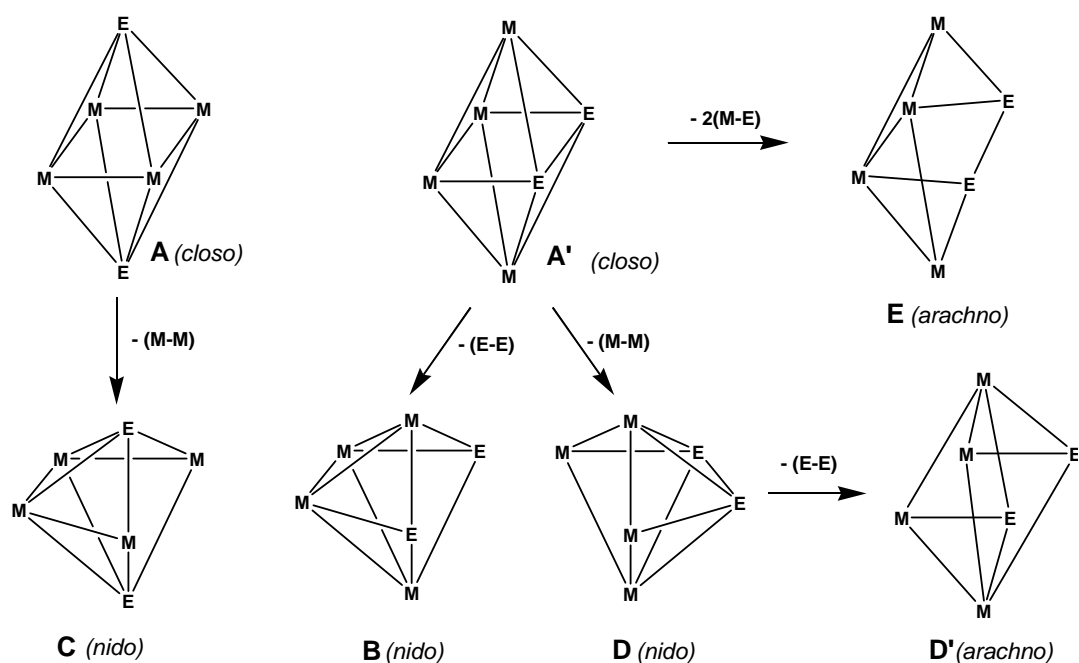
Une étude bibliographique très générale a d'abord été menée pour pouvoir faire le point sur la structure des composés connus à ce jour. Elle nous a permis d'identifier un nombre très important de ce type avec différents comptes électroniques (plusieurs centaines).

La base de données CSD (*Cambridge Structural Database*) a notamment été utilisée et les différentes structures observées ont été classées en fonction de la nature du métal et de l'élément du groupe principal. Nous citons ceux possédant un compte électronique de huit paires d'électrons de squelette (8 PES), soit étant caractérisés par 68 CVE (*Cluster Valence Electron count*) associés au cluster proprement dit, auxquels nous nous intéressons dans ce travail. Quelques exemples sont donnés dans le tableau 1.

Les clusters organométalliques à base de métaux de transition (M) et d'éléments du groupe principal (E) présentent un choix isomérique qui provient de l'orientation différente du ligand  $E_2$  au sein de l'entité métallique  $M_4(CO)_{12}$ , conduisant ainsi à plusieurs géométries de squelette possibles pour le cluster de cœur  $M_4E_2$ . Certains adoptent un arrangement octaédrique *closo*, d'autres, une structure octaédrique *nido* et quelques uns, une structure *arachno* (figure 1).

**Tableau 1.** Quelques exemples de clusters octaédriques à 8 PES de cœur  $M_4E_2$ .

Composé	Structure	Référence
<b>A</b>		
$Fe_4(CO)_{12}(\mu_4-PR)_2$		[1]
$Fe_4(CO)_{11}(POMe_3)(\mu_4-PTol)_2$		[2]
$Fe_2Co_2(CO)_{11}(\mu_4-PMe)_2$		[1]
$Co_4(CO)_{10}(\mu_4-S)_2$		[3a,3b, 4]
$Co_4(CO)_{10}(\mu_4-PPh)_2$		[4]
$Co_4(CO)_{11}(\mu_4-GeMe)_2$		[5]
<b>B</b>		
$Os_4(CO)_{12}(\mu_3-S)_2$		[6]
$Os_4(CO)_{11}(L)(\mu_3-S)_2$ (L = $PMe_2Ph$ , $CNBU^t$ )		[7]
$Os_4(CO)_{12}(\mu_3-Se)_2$		[6, 8]
$Ru_4(CO)_{10}(\mu-C_2Ph_2)(\mu_3-NPh)_2$		[9]
<b>D</b>		
$Cp_2Ni_2Fe_2(CO)_6(\mu_4,\eta^2-C_2Ph_2)$		[10]
$Cp_2Ni_2Fe_2(CO)_6(\mu_4,\eta^2-C_2H_2)$		[11]
<b>E</b>		
$Ru_4(CO)_{12}(\mu_4-N_2Et_2)$		[12]
$Ru_4(CO)_{12}(\mu_4-N_2Me_2)$		[13]



**Figure 1.** Arrangements possibles pour les clusters de cœur  $M_4E_2$  à 6 sommets /8 PES.

La structure des clusters a depuis longtemps fasciné les chimistes. Comme pour toute molécule stable, leur arrangement dans l'espace est lié à leur compte électronique. Connaître ce nombre d'électrons permet de rationaliser, même de prédire la topologie des clusters. La connaissance des relations nombre d'électrons-structure donc est une clé indispensable pour une bonne compréhension de cette chimie. Ainsi, différentes règles empiriques de comptage électronique ont été établies. Citons la règle des 18 électrons (ou règle EAN pour «*Effective Atomic Number*» [14], qui décrit les liaisons dans les clusters en termes d'arêtes localisées (liaison à deux électrons et deux centres). Par conséquent, elle conduit à de mauvais résultats en raison de la grande connectivité présente dans les clusters. Pour rationaliser la structure de ce genre de clusters, il faut faire appel à des théories tenant compte de la délocalisation électronique sur l'ensemble de la cage cluster au lieu de les considérer comme des liaisons bicentriques. Dans ce contexte, J. W. Lauher [15] a proposé une approche basée sur des calculs en méthode de Hückel étendue. Une autre approche basée sur la théorie des graphes a été proposée par R. B. King [16]. L'approche théorique la plus récente est celle des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (*PSEP*) [17].

La structure et le mode de liaison dans les clusters organométalliques mixtes de métaux de transition et d'éléments du groupe principal, sont généralement bien compris dans

le cadre de cette théorie classique, qui corrèle le nombre d'électrons associés au squelette de la cage cluster et sa structure. Elle a été établie par Wade [18] puis développée par Mingos [19]. Ainsi, les électrons sont délocalisés sur l'ensemble de la cage de squelette plutôt que d'être associés à des liaisons bicentriques. Les règles de Wade ont tout d'abord été appliquées aux clusters du bore s'inscrivant dans des polyèdres réguliers appelés deltaèdres, puis ont été étendues aux clusters de métaux de transition [20], en s'appuyant sur le concept de l'analogie isolobale [21,22], appliqué aux fragments coniques, qui présentent un jeu d'orbitales moléculaires frontières (*OMF*) identiques en nombre et en symétrie, d'énergies et de formes voisines et occupées par un même nombre d'électrons. Ces règles prédisent, par exemple, qu'un cluster octaédrique *closo* est stable pour un compte de 7 PES, et qu'un octaèdre ouvert est stable pour un compte de 8 PES. Donc, d'après cette théorie PSEP, les clusters octaédriques *closo* à  $n$  sommets, doivent posséder  $n+1$  paires électroniques de squelette pour être stables. Par conséquent, un compte normal de sept paires électroniques est prévu pour les clusters  $M_4E_2$  comme leur analogue borane,  $B_6H_6^{2-}$ . Néanmoins, ce n'est pas le cas des complexes *closo* que nous étudions au cours de ce travail, qui possèdent huit paires d'électrons de squelette.

Bien que la théorie PSEP a montré son utilité dans la compréhension et la prédiction des structures de clusters organométalliques, elle est parfois défailante, elle est basée sur un certain nombre d'hypothèses et ne s'applique plus lorsque celles-ci ne sont plus valides.

Cependant, elle possède des limites, comme dans le cas des clusters organométalliques dont le squelette est constitué de métaux de transition et d'élément du groupe principal. En effet, elle ne permet pas de prédire la stabilité relative des isomères de squelette correspondant à des distributions différentes des différents atomes sur le squelette. C'est le cas, par exemple dans les clusters octaédriques à cœur  $M_4E_2$ , pour lesquels il y a deux façons de placer les atomes E sur l'octaèdre: ils peuvent constituer une arête de l'octaèdre ou bien occuper des positions apicales. D'autre part, lorsque l'hypothèse pseudo-sphérique du cœur du cluster ne peut être appliquée, les décomptes électroniques peuvent s'écarter de ceux prévus par les règles PSEP. C'est le cas de clusters de basse symétrie, Notons également lorsque la nucléarité des clusters de métaux de transition devient grande. Ainsi, deux comptes électroniques sont possibles pour les clusters octaédriques à cœur  $M_4E_2$  quand les atomes E sont en position apicales: soit 7 ou 8 PES, en fonction de la nature des atomes le constituant.

Les raisons de la stabilisation des complexes à huit paires électroniques ont été étudiées par l'équipe de chimie théorique du laboratoire Sciences Chimiques de Rennes 1 [23,24]. En effet, si on ajoute deux électrons à un cluster homonucléaire octaédrique *closo* à sept paires électroniques de cœur  $M_6$  ou  $E_6$ , une instabilité de Jahn-Teller se produit, conduisant à l'ouverture d'une liaison M-M ou E-E, respectivement; ce qui donne un octaèdre ouvert (*nido*). Aussi l'ouverture de deux liaisons M-E conduit à une structure *arachno*.

Dans le cas d'un cluster  $M_4E_2$ , la dégénérescence des orbitales  $t_{2u}$  est levée et forte (figure 2), l'orbitale  $b_u$  à caractère purement métallique est antiliante et se trouve au milieu d'un grand écart énergétique.

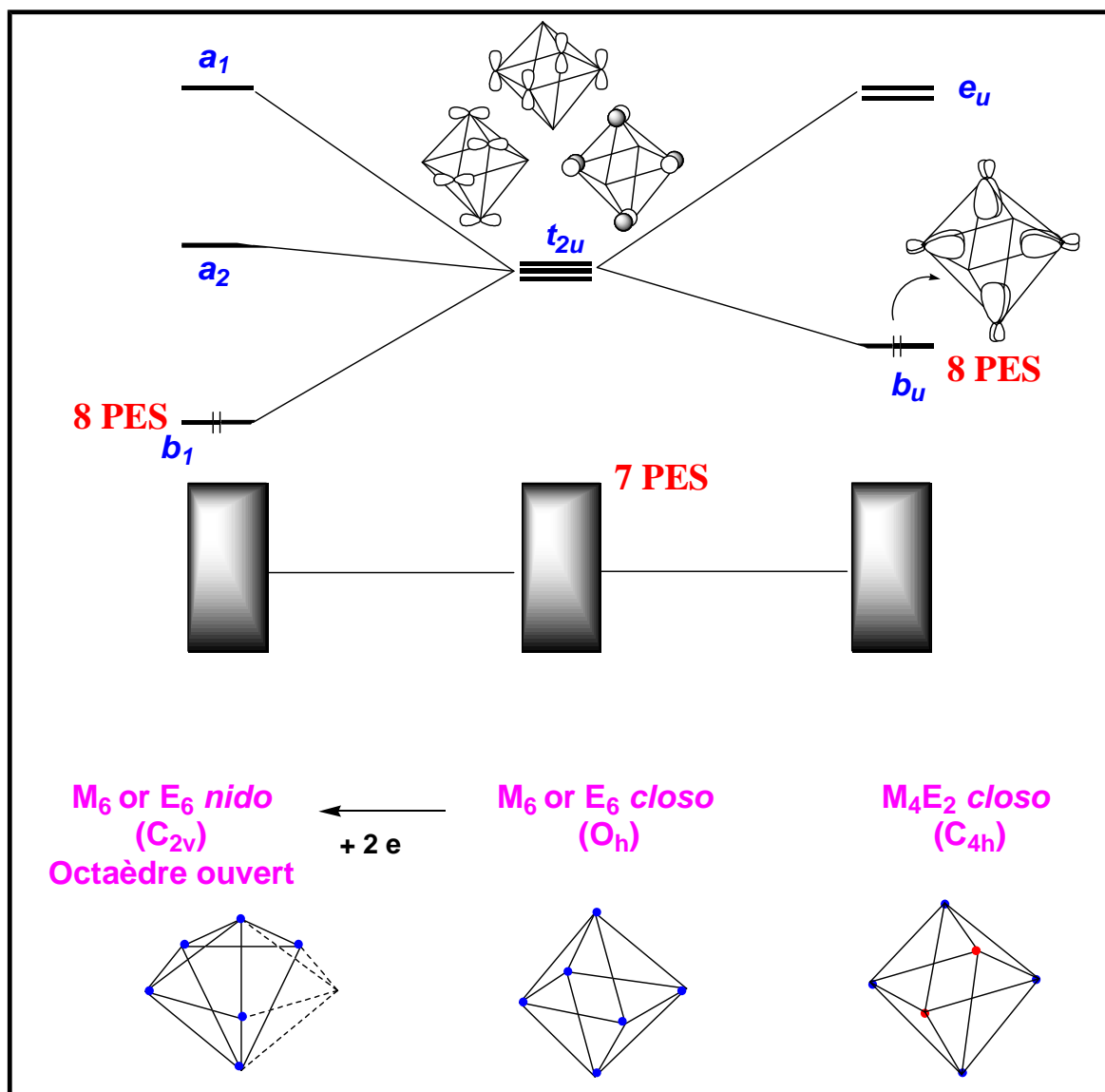
La stabilisation de cette orbitale moléculaire, permet au cluster *nido* d'avoir une paire électronique de plus par rapport au cluster *closo*, conduisant à un compte électronique de 8 PES. La position de cette orbitale moléculaire stabilisée dépend de la nature du métal. Ce résultat a été donné également par l'équipe de chimie théorique de Rennes1 [23,24]. Si le métal est électropositif, cette orbitale est haute en énergie et un écart HOMO/LUMO (*Highest Occupied Molecular Orbital/Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) est important pour un compte de 7 PES. Si au contraire, le métal est moins électropositif, cette orbitale est basse en énergie, ainsi, un grand écart HOMO/LUMO est possible pour un compte de 8 PES. Les métaux électropositifs, tels que Ru, Mn et Os, favorisent les comptes à 7 PES, tandis que les métaux plus électronégatifs comme Ni et Co favorisent les comptes de 8 PES. Pour des métaux comme Fe, les deux comptes sont possibles [25-32].

Pour toutes ces limitations de la règle PSEP, l'étude des clusters organométalliques mixtes à base de métaux de transition et d'élément du groupe principal impose l'utilisation de calculs quantiques afin de pouvoir interpréter les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous explorons ces limites, en effectuant une étude théorique, au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [33], avec la fonctionnelle BP86, et une base STO triple- $\zeta$ , plus polarisation, en utilisant le logiciel ADF [34], et cela afin de soulever le problème d'isomérisation de squelette et de déviation aux règles de comptage électronique.

Dans ce contexte, nous nous intéressons à l'étude théorique, par modélisations de chimie quantique, de la structure et de la stabilité relative d'une très grande série de clusters

organométalliques mixtes, tous isoélectroniques, mais constitués d'éléments différents, ayant un cœur  $M_4E_2$ , à 6 sommets et à 8 PES (68 électrons de valence).



**Figure 2.** Levée de dégénérescence par abaissement de symétrie dans un cluster octaédrique à 7 PES.

L'objectif de cette étude est de déterminer les facteurs qui régissent la préférence d'un arrangement structural par rapport à l'autre pour ces composés qui sont souvent en désaccord avec la théorie PSEP. Les métaux de transitions considérés sont Fe, Ru, Os et Co. Les

fragments contenant les éléments du groupe principal E sont: CH, N, NH pour la deuxième période et P, PH et S pour la troisième période.

Tous les composés étudiés présentent cinq isomères de squelette notés A, B, C, D ou D', et E (figure1).

La géométrie A correspond à une structure octaédrique *closo*. Dans cette structure, les quatre atomes de métal occupent la base de l'octaèdre et les deux éléments du groupe principal sont de part et d'autre.

Les géométries B, C et D correspondent aux composés *nido* avec soit rupture de liaison E-E (B), soit avec une rupture de liaison M-M (C, D). Dans la structure B, les quatre métaux forment un papillon. La structure C est dérivée de la structure fermée en ouvrant l'une des liaisons M-M. Dans la structure D qui dérive de la structure *closo* A' par rupture de liaison M-M, les deux éléments du groupe principal sont liés en position équatoriale, et les deux métaux qui forment la base du cluster, sont non liés.

Dans la structure *arachno* D', la base est formée de deux atomes de métal et deux éléments du groupe principal non liés. Cette structure provient de la structure D, avec la rupture d'une liaison E-E. Dans certains composés, l'optimisation de la structure D mène à la structure D'. L'arrangement E dérivant de l'arrangement octaédrique hypothétique *closo* A', en cassant deux liaisons M-E, possède une structure *arachno* qui correspond à un octaèdre distordu, où chaque atome E est lié seulement à deux atomes métalliques et les quatre métaux forment un papillon.

Dans tous ces composés étudiés, le métal de transition est dans un environnement local  $ML_3$ , où L représente le ligand carbonyle.

Les composés entrant dans notre étude ont été classés en plusieurs séries selon le changement du métal et de l'élément du groupe principal, de la façon suivante:

**Dans une première partie**, nous avons étudié les composés à base des trois métaux fer, ruthénium et osmium, et nous les avons classés en trois séries comme suit:

\* **Première série**: contient les composés à base de fer.

M= Fe, E= CH, N, P, NH, PH, S.

\* **Deuxième série**: regroupe les clusters à base de ruthénium.

M= Ru, E= CH, N, P, NH, PH, S.

\* **Troisième série:** contient les composés à base d'osmium.

M= Os, E= CH, N, P, NH, PH, S.

Dans le cas des trois métaux;

\* Avec les éléments CH, N, P, le cluster est de formule  $[M_4(CO)_{12}E]^{2-}$ .

\* Dans le cas de E= NH, PH, S, le cluster est de formule  $M_4(CO)_{12}E_2H_2$ .

**Dans une deuxième partie**, nous avons étudié des clusters à base du métal cobalt, qui ont été classés en deux séries:

\* **Première série:** contenant les clusters dodécarbonyles, qui sont de formule  $[M_4(CO)_{12}E_2]^{2+}$  avec les éléments CH, N, P et de formule  $[M_4(CO)_{12}E_2]^{4+}$  avec les éléments NH, PH, S.

\* **Deuxième série:** comporte les clusters décacarbonyles de formule  $[M_4(CO)_{10}E_2]^{2-}$  avec E= CH, N, P et de formule  $M_4(CO)_{12}E_2$  avec E= NH, PH et S.

Nous avons effectué un calcul d'optimisation de géométrie pour tous les isomères des clusters de chaque série, en méthode DFT/BP86, dans le but de la recherche des minima sur une hypersurface d'énergie potentielle. Nous avons pris en considération les corrections relativistes, pour les éléments lourds, des séries où intervient le métal osmium.

La recherche bibliographique nous a permis de postuler l'existence possible de certains isomères. D'autres ont été imaginés à partir de l'utilisation des règles de décompte électroniques (notamment PSEP), d'autres encore non postulés, sont issus du calcul pur, par simple traitement minutieux des procédures de recherche de minimums stables.

Les structures ont été modélisées et complètement optimisées sans contraintes appliquées (fixation de distance ou angle).

La stabilité de tous ces isomères potentiels a été testée pour chacun des composés calculés et pour ceux qui se sont révélés être des minima, leurs énergies relatives et leurs géométries moléculaires ont été analysées.

Un calcul des modes normaux de vibration a été fait au moyen de la méthode DFT/BP86 pour tous les isomères des différentes séries étudiées, afin de vérifier la nature de ces composés.

## II. Détails de calculs.

Les calculs de ce chapitre ont été effectués au moyen du logiciel ADF [34], développé à Amsterdam par Baerends, Ziegler, te Velde et Collaborateurs [35], basé sur les équations de Kohn et Sham [36]. Pour les corrections locales, les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont, respectivement, celles de Slater, et celles de Vosko, Wilk et Nusair (V.W.N) [37]. Concernant les corrections non locales, les fonctionnelles non locales d'échange et de corrélation utilisées sont successivement B88 [38] et P86 [39] (dans la littérature, ces corrections sont généralement notées BP86). Nos calculs ont été effectués en appliquant ces corrections non locales. Des corrections relativistes de type scalaire (*ZORA*) (de l'anglais *Zeroth Order Regular Approximation*) [40,41] sont introduites dans le cas des éléments lourds. La résolution des équations Kohn et Sham [36] se fait dans le cadre de l'approximation LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Les éléments de la matrice de Fock  $F$  et de la matrice de recouvrement  $S$  sont obtenus numériquement par une procédure d'intégration numérique développée par te Velde [48]. Le logiciel ADF utilise à la fois trois bases de fonctions slatériennes de type N-zéta [49]. La première est utilisée pour reproduire avec précision les orbitales de cœur, dans lesquels tous les électrons sont pris en compte. Ces orbitales de cœur sont gelées c'est-à-dire qu'elles ne sont pas optimisées lors du calcul. La deuxième base de fonctions slatériennes traite les orbitales de valence. Chaque orbitale atomique est décomposée sur deux à trois fonctions slatériennes, augmentées d'une ou deux orbitales de polarisation. La troisième base de fonctions slatériennes dite base de fit est utilisée pour reproduire la densité électronique, qui sert à calculer l'énergie d'échange et de corrélation.

La base qui a été utilisée est la base standard IV, dans laquelle les orbitales de valence des atomes sont pour H (1s); C, N et O (2s, 2p); P et S (3s, 3p) et sont décrites par des orbitales de Slater (*STO*), chaque orbitales atomique est ainsi décomposée sur trois fonctions slatériennes, triple-ZETA augmentées par une fonction de polarisation simple-ZETA, soit:

Pour H (2p); pour C, N, O, P et S (3d). Pour Fe (3d, 4s); Ru (4d, 5s); Os (5d, 6s) et Co (3d, 4s), une base triple-ZETA aussi est utilisée étendue d'une simple fonction de polarisation simple-ZETA: pour le Fe (4p), pour Ru (5p), pour Os (6p) et pour Co (4p). L'approximation des cœurs gelés est utilisée pour traiter C, N et O, jusqu'à la couche (1s), p et S, jusqu'à (2p), Fe jusqu'à (3p), Ru jusqu'à (4p), Os jusqu'à (5p) et Co jusqu'à (3p).

### **III. Résultats et discussion.**

Nous présentons nos résultats sous forme de deux parties; la première concerne l'étude théorique de la stabilité des clusters mixtes de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES, à base de fer, ruthénium et osmium, et la deuxième porte sur l'étude théorique de la stabilité des clusters isoélectronique et isostructuraux (squelette  $M_4E_2$  à 8 PES) à base de cobalt.

Les résultats énergétiques et structuraux obtenus seront discutés.

## **PREMIERE PARTIE**

**Etude théorique de la stabilité des clusters mixtes de cœur  $M_4E_2$  à base de fer, ruthénium et osmium.**

---

### III.1- Description des structures.

Tous les composés étudiés, présentent une symétrie bien déterminée.

Les structures *closo* A sont trouvées de symétrie  $C_{4h}$ , pour tous les métaux. Dans le cas du fer, cette structure est légèrement déformée du fait de la présence des carbonyles ponteurs. Elle se présente comme un octaèdre de symétrie  $D_{4h}$  légèrement déformé.

La possibilité de carbonyles ponteurs correspondant à une symétrie  $D_{4h}$  a été envisagée en calculant la structure A avec cette symétrie. Il est bien connu que l'énergie nécessaire pour un carbonyle pour passer d'une position terminale à celle d'un pont est faible, notamment pour le ruthénium [19]. Les géométries avec les symétries  $C_{4h}$  sont plus stables qu'avec la symétrie  $D_{4h}$ . Néanmoins la différence d'énergie est faible. Elle est comprise entre 3.9 et 5.2 kcal/mol.

Nous avons modélisé aussi une autre structure octaédrique *closo* avec une symétrie  $C_{2v}$ , dont la base du cluster est formée de deux métaux et deux éléments du groupe principal. L'optimisation complète de cette géométrie conduit directement au composé octaédrique distordu de type E. Des études précédentes montrent que ces structures *closo* sont stables pour un compte de sept paires d'électrons de squelette [50].

Les arrangements *nido* notés B, C, D et *arachno* D', sont de même symétrie  $C_{2v}$ . Alors que les structures octaédriques distordues (*arachno*) E sont de symétrie  $C_2$ .

Les carbonyles sont liés aux fragments métalliques, ou chaque métal est lié à trois ligands CO.

Nous présentons les structures optimisées des isomères les plus stables, avec les trois métaux étudiés, dans la figure 3. Les représentations structurales des géométries optimisées ont été réalisées à l'aide du logiciel Molekel (version 4.3).

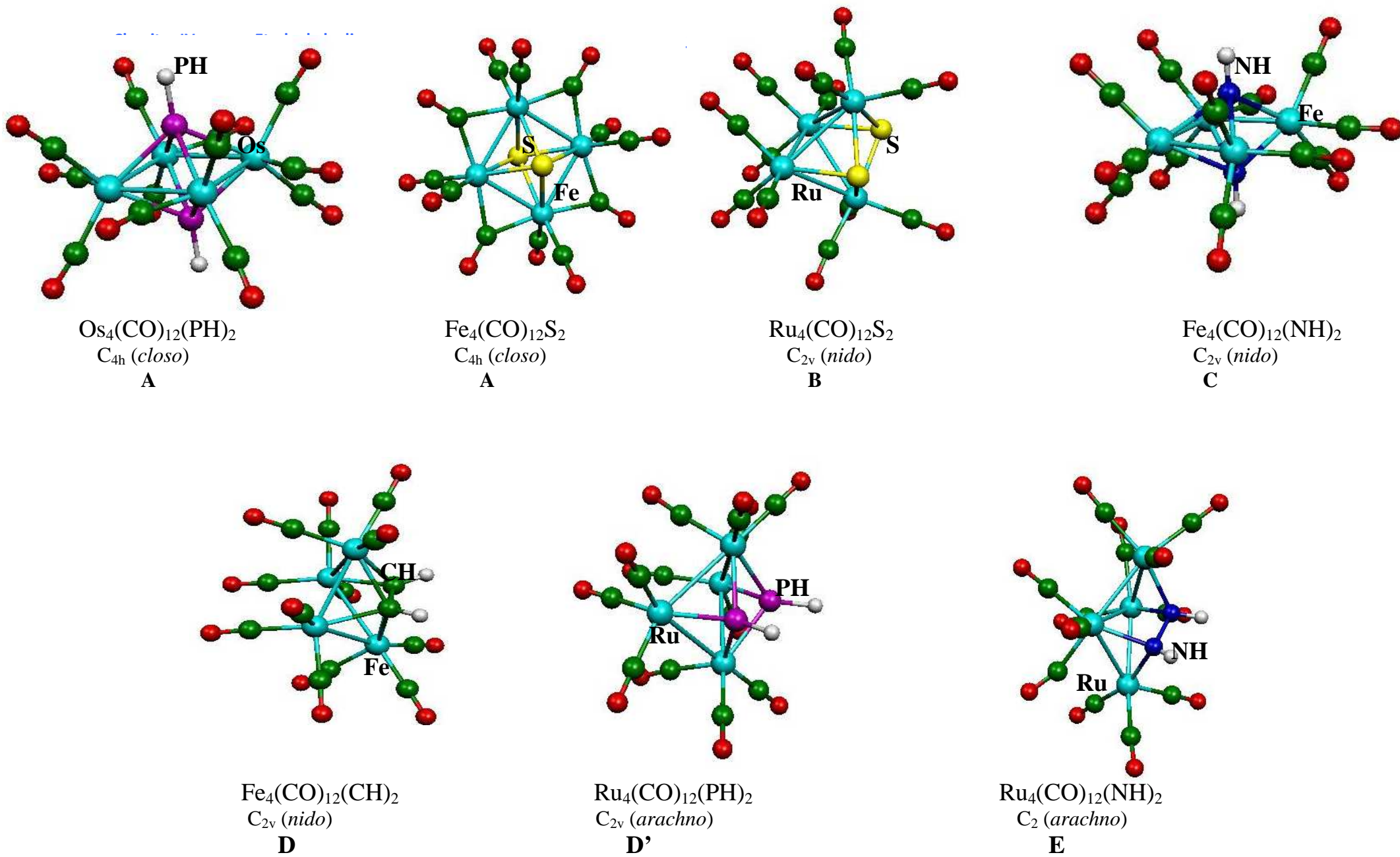
Nous donnons dans le tableau 2, les résultats énergétiques (les énergies relatives, les écarts HOMO/LUMO), obtenus dans notre étude.

### III.2- Etude de la première série $M= Fe, E= CH, N, NH, P, PH, S$ .

#### III.2.a- Géométries optimisées.

##### \* Cluster $[Fe_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$ .

L'analyse des résultats obtenus pour le cluster hypothétique  $[Fe_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$ , montre que l'isomère *arachno* E, c'est-à-dire, dans le cas où les atomes de carbone occupent les



**Figure 3.** Exemples de structures optimisées des clusters à 8 PES de cœur  $\text{M}_4\text{E}_2$ .

**Tableau 2.** Résultats énergétiques DFT globaux des isomères des clusters de formule  $[M_4(CO)_{12}E_2]^q$  à 8 PES ( $q = -2$ : E = CH, N, P;  $q = 0$ : E = NH, PH, S).

Composé et symétrie			Fe		Ru		Os	
			Energie relative (kcal/mol)	Ecart HOMO/LUMO (eV)	Energie relative (kcal/mol)	Ecart HOMO/LUMO (eV)	Energie Relative (kcal/mol)	Ecart HOMO/LUMO (eV)
CH	A	$C_{4h}$	25.4	1.00	38.0	1.26	48.1	1.27
	B	$C_{2v}$	32.4	1.06	33.8	1.36	27.2	1.60
	C	$C_{2v}$	31.8	0.63	50.0	0.74	51.3	0.64
	D	$C_{2v}$	3.8	1.02	13.4	1.19	20.0	1.33
	E	$C_2$	0.0	1.23	0.0	1.40	0.0	1.90
N	A	$C_{4h}$	18.8	0.47	38.4	0.53	50.0	0.79
	B	$C_{2v}$	48.5	1.17	21.0	1.31	23.0	1.50
	C	$C_{2v}$	19.2	0.72	60.6	1.02	53.5	1.15
	D	$C_{2v}$	5.8	1.77	11.7	0.99	8.3	2.10
	E	$C_2$	0.0	0.74	0.0	1.36	0.0	1.59
NH	A	$C_{4h}$	16.5	0.42	18.6	0.41	18.0	1.00
	B	$C_{2v}$	1.9	1.37	0.0	1.81	0.0	2.24
	C	$C_{2v}$	46.6	0.63	-	-	-	-
	D	$C_{2v}$	12.1	1.70	-	-	-	-
	E	$C_2$	0.0	1.26	1.6	1.44	2.5	1.32
P	A	$C_{4h}$	0.0	1.22	17.7	1.42	24.3	1.00
	B	$C_{2v}$	16.6	1.08	0.0	1.39	0.0	2.13
	C	$C_{2v}$	5.0	0.41	19.9	0.66	27.6	1.56
	D'	$C_{2v}$	7.9	1.60	8.5	1.64	8.9	2.10
	E	$C_2$	15.2	0.82	20.3	1.02	20.7	1.93
PH	A	$C_{4h}$	0.0	0.99	8.3	1.75	6.5	1.85
	B	$C_{2v}$	15.6	0.91	0.0	1.37	0.0	1.74
	D'	$C_{2v}$	13.2	1.71	5.1	2.15	4.0	2.86
	E	$C_2$	16.6	1.18	5.7	1.40	4.5	1.84
S	A	$C_{4h}$	0.0	0.59	12.8	0.49	10.9	1.11
	B	$C_{2v}$	4.3	1.38	0.0	1.80	0.0	2.15
	D'	$C_{2v}$	13.6	1.39	16.4	1.47	19.2	2.06
	E	$C_2$	22.5	1.02	13.1	1.23	14.0	1.96

positions équatoriales, et liés seulement à deux atomes de fer, comme illustré dans la figure 1, est le plus stable.

Ce dernier est suivi par la structure octaédrique *nido* D, dans laquelle, les quatre métaux forment un papillon et les deux éléments du groupe principal qui sont dans la base du cluster ne sont pas liés.

La différence énergétique entre ces deux isomères E et D est seulement de 3.8 kcal/mol. Nous constatons que les deux structures sont suffisamment stables pour être isolées. Expérimentalement, il existe deux clusters isoélectroniques à base de fer qui adoptent l'arrangement structural D. Les deux clusters  $Cp_2Ni_2Fe_2(CO)_6(\mu_4,\eta^2-C_2Ph_2)$ , et  $Cp_2Ni_2Fe_2(CO)_6(\mu_4,\eta^2-C_2H_2)$  ont été caractérisés par diffraction des rayons X par Sappa et Collaborateurs [10] et par Sironi et Collaborateurs [11], respectivement.

Les structures A et B sont moins stables que l'isomère E. La différence d'énergie est de 25.4 kcal/mol et 32.4 kcal/mol, respectivement. Dans ces deux structures, les deux éléments du groupe principal ne sont pas liés. Nous constatons que dans le cas de  $E=CH$ , et avec le métal fer, l'isomère favorisé est celui ayant les deux éléments du groupe principal liés. L'isomère *nido* C est de haute énergie, avec un écart de 31.8 kcal/mol par rapport à l'isomère E. Une liaison inattendue, s'est formée entre les deux éléments de carbone. Cette architecture est appropriée pour un compte de six paires d'électrons de squelette, quatre électrons de moins par rapport aux clusters étudiés dans ce travail.

L'écart HOMO/LUMO est plus important pour l'arrangement le plus stable, il est de 1.23 eV. Le calcul de fréquences des modes normaux de vibration montre que toutes les fréquences obtenues sont réelles, ce qui confirme qu'on est dans un état stationnaire.

Seules les fréquences des modes normaux de vibration relatives aux isomères les plus stables E ( $C_2$ ) et D ( $C_{2v}$ ) sont reportées dans le tableau 3.

#### \* Cluster $[Fe_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ .

Du point de vue de la stabilité du cluster  $[Fe_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ , l'isomère E est plus stable parmi les quatre autres isomères D, A, C et B. Nous obtenons le même ordre de stabilité que celui du cluster  $[Fe_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$  étudié précédemment. Nous relevons une différence énergétique de 5.8 kcal/mol entre E et D, de 18.8 kcal/mol entre E et A, et de 19.2 kcal/mol entre E et C. L'isomère B est le moins stable de toutes les autres structures considérées, son énergie relative à l'isomère E est de 48.5 kcal/mol. L'écart HOMO/LUMO de l'isomère A est

très faible par rapport aux autres structures, cela est dû à l'arrangement de cette structure, qui est caractérisé par de petits contacts pour la cage cluster. Une liaison entre les deux éléments de l'azote s'est formée. Ce genre d'architecture s'accommode pour un compte de 6 PES, c'est-à-dire, il préfère d'être hypoélectronique de deux paires de moins.

Aucune de nos structures à base de fer et d'azote n'a été observée expérimentalement, ni étudié théoriquement. Toutes les fréquences des modes normaux de vibration obtenues par nos calculs pour les cinq isomères étudiés ne présentent aucune valeur imaginaire. Ces structures correspondent à des états stationnaires. Nous consignons dans le tableau 4, juste celles obtenues pour les deux isomères les plus stables E ( $C_2$ ) et D ( $C_{2v}$ ).

**Tableau 3.** Fréquences des modes normaux de vibration des isomères E ( $C_2$ ) et D ( $C_{2v}$ ) du cluster  $[Fe_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$  calculées en méthode DFT/BP86.

FREQ ( $cm^{-1}$ )	Isomère E ( $C_2$ )													
	15	33	39	50	51	61	68	69	75	76	78	84	87	88
91	92	94	97	99	103	107	116	135	137	144	179	186	213	222
306	358	362	382	383	390	391	417	420	424	430	435	439	458	459
466	471	473	474	481	485	491	500	503	511	517	518	537	542	548
555	562	568	569	572	588	590	594	599	624	626	802	806	1034	1255
1367	1919	1920	1952	1959	1966	1972	1986	1988	1994	1998	2029	2058	3354	3360
3370														
Isomère D ( $C_{2v}$ )														
54	56	58	59	60	78	88	89	91	93	98	100	106	107	109
112	113	118	121	124	125	127	131	132	139	173	187	188	190	215
384	385	391	406	416	428	433	443	450	452	456	460	465	471	472
475	487	492	493	502	504	511	512	517	520	532	544	557	562	573
574	576	578	592	601	610	611	612	621	624	635	689	803	846	917
944	1953	1954	1966	1970	1981	1988	1991	1999	2017	2018	2037	2073	3461	3464

**Tableau 4.** Fréquences des modes normaux de vibration des isomères E ( $C_2$ ) et D ( $C_{2v}$ ) du cluster  $[Fe_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$  calculées en méthode DFT/BP86.

FREQ ( $cm^{-1}$ )	Isomère E ( $C_2$ )													
	44	57	59	66	67	77	79	81	89	93	94	97	98	99
101	102	105	112	113	115	116	125	134	144	151	155	164	167	172
187	192	335	375	380	402	416	418	439	440	441	445	446	454	461
466	469	486	490	492	505	508	511	514	520	527	535	537	545	555
565	570	576	582	584	587	593	596	606	614	617	630	1453	1823	1825
1866	1871	1873	1877	1895	1902	1913	1915	1939	1991					
Isomère D ( $C_{2v}$ )														
59	61	63	68	78	89	92	94	95	97	99	104	106	110	113
116	118	120	122	129	131	138	141	144	148	152	162	170	171	173
185	191	337	379	388	403	417	419	440	442	444	446	447	452	464
581	582	585	589	591	599	608	618	621	629	671	674	1420	1452	1455
1461	1464	1819	1820	1822	1827	1861	1864	1866	1870	1871	1873	1879	1885	1896
1900	1903	1915	1940	1942	1944	1970	1978	1992						

**\* Cluster  $Fe_4(CO)_{12}N_2H_2$ .**

D'après le tableau 2, les résultats de nos calculs montrent que la structure E est la plus favorisée. Même résultat trouvé pour les structures dont le squelette est constitué du métal fer et les éléments CH et N. Néanmoins, l'isomère B se trouve très proche en énergie (1.9 kcal/mol). Très probablement il devrait être possible de l'isoler. Les écarts HOMO/LUMO obtenus pour ces deux structures E et B sont importants, ils valent respectivement, 1.26 eV et 1.37 eV. Les structures D et A sont moins stables que la structure E de 12.1 kcal/mol et 16.5 kcal/mol, successivement. La structure C est trouvée beaucoup moins stable que la structure E. La différence énergétique entre les deux est de 46.6 kcal/mol. Les écarts HOMO/LUMO obtenus pour les structures A et C sont faibles, en comparaison aux trois autres structures.

L'optimisation de l'isomère D' conduit à l'isomère D. Ce résultat obtenu, nous a amené à optimiser cette structure D' avec contrainte appliquée sur la distance HN-NH. Le calcul effectué a conduit à une géométrie instable. De ce fait, nous avons constaté que le cluster  $Fe_4(CO)_{12}N_2H_2$  n'existe pas sous cette forme.

Aucune de ces formes isomériques n'a été décrite dans la bibliographie.

Tous les isomères stables de ce cluster sont des états stationnaires. Ils ont été entièrement caractérisés par l'intermédiaire de calcul analytique de fréquence.

**\* Cluster  $[Fe_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$ .**

Les résultats énergétiques globaux concernant ce cluster sont consignés dans le tableau 2. La considération de ces résultats montre un autre ordre de stabilité pour les cinq isomères, par rapport aux clusters étudiés précédemment. C'est en fait, la structure *closo* A qui est devenue la plus stable. Cette dernière est stabilisée de 5 kcal/mol seulement par rapport à la structure *nido* C. Nous suggérons que les deux structures peuvent être isolées.

Les différences énergétiques entre les structures A et D', d'une part et entre A et B d'autre part sont, respectivement, égales à 7.9 kcal/mol et 16.6 kcal/mol. Nos calculs montrent que ce composé n'existe pas sous la forme D. En effet, l'optimisation de la géométrie D a abouti à la nouvelle structure D' qui découle de la structure D, en ouvrant la liaison E-E. Même pour ce cluster à base de fer et de phosphore, jusqu'à présent, aucune de nos formes isomériques stables n'a été observé expérimentalement.

Le calcul de fréquences des modes normaux de vibration pour tous les isomères de ce cluster étudiés, nous a permis de confirmer qu'on est en présence d'un minimum d'énergie. Toutes les fréquences obtenues sont réelles.

**\* Cluster  $Fe_4(CO)_{12}P_2H_2$ .**

Les calculs menés sur les isomères de ce cluster indiquent que la plus basse énergie correspond à la structure *closo* A. Même résultat trouvé pour le cluster avec E= P étudié auparavant. Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par diffraction des rayons X, Deux structures analogues ont été isolées et caractérisées, la structure  $Fe_4(CO)_{12}(\mu_4-PR)_2$  publiée par Vahrenkamp et collaborateurs [1] et le cluster  $Fe_4(CO)_{11}(POMe_3)(\mu_4-PTol)_2$  caractérisé par T. Jaeger et collaborateurs [2].

Cette structure A est stabilisée de 15.6 kcal/mol par rapport à la structure B et de 16.6 kcal/mol par rapport à la structure E.

Les résultats énergétiques de la structure C ne sont pas reportés dans le tableau 2, du fait que son optimisation conduit à une nouvelle géométrie avec la même architecture que la structure A. Dans cette structure résultante, une liaison s'est formée entre les deux atomes de métal qui n'étaient pas liés, conduisant ainsi à la formation d'un carré entre les quatre métaux. Cette structure est stable et déstabilisée seulement de 0.003 kcal/mol par rapport à la structure A.

Ce composé ne présente pas, aussi, un minimum énergétique avec l'arrangement D, d'où l'optimisation de la forme D conduit à la géométrie D'. La différence énergétique entre la structure D' et la structure A est de 13.2 kcal/mol. La structure D' présente un grand écart HOMO/LUMO, égale à 1.71 eV.

Toutes les structures optimisées adoptées pour les isomères de ce cluster étudié ont été caractérisées comme étant des minimums de l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide d'un calcul de fréquences des modes normaux de vibration.

Dans le tableau 5, nous donnons les fréquences des modes normaux de vibration pour l'isomère A le plus stable.

**\* Cluster  $Fe_4(CO)_{12}S_2$ .**

La comparaison entre les isomères de ce cluster dont le squelette est constitué des atomes de fer et de soufre, indique que l'arrangement *closo* A est le plus favorisé. Le même résultat est trouvé pour les clusters  $[Fe_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$  et  $Fe_4(CO)_{12}P_2H_2$  étudiés précédemment.

Cet isomère A est proche en énergie par rapport à l'isomère B, l'écart énergétique relevé est de 4.3 kcal/mol. Toutefois, nous ne disposons pas de structures expérimentales de référence.

Aussi pour ce cluster, nous n'avons pas de structure C, comme dans le cas du cluster  $Fe_4(CO)_{12}P_2H_2$ , étudié auparavant. L'optimisation de cet isomère C conduit également à la structure A, avec d'autres orientations de carbonyles. La différence d'énergie entre ces deux structures est de 23.3 kcal/mol. Cette valeur n'est pas mentionnée dans le tableau des résultats énergétiques. Ce cluster ne possède pas une géométrie avec la forme D, du fait que son optimisation mène à la structure D'.

L'énergie relative de l'isomère E étant la plus haute, et elle vaut 22.5 kcal/mol. Son écart HOMO/LUMO est pratiquement de la même grandeur que celui des autres isomères B, D'.

Le calcul de fréquences des modes normaux de vibration a montré que toutes les fréquences sont réelles. Ce résultat indique donc que ces structures correspondent bien à des états stationnaires.

**Tableau 5.** Fréquences des modes normaux de vibration de l'isomère A du cluster  $Fe_4(CO)_{12}P_2H_2$  calculées en méthode DFT/BP86.

FREQ ( $cm^{-1}$ )	Isomère A ( $C_{4h}$ )													
	65	67	76	77	78	83	86	91	94	94	96	97	110	110
110	111	118	119	135	137	145	168	171	175	183	198	219	221	268
269	270	270	319	319	343	353	384	388	390	397	400	433	434	435
438	441	442	442	446	457	457	464	471	477	483	485	485	485	489
491	549	551	552	552	554	560	580	581	595	599	600	601	651	651
708	708	1829	1888	1891	1905	1968	1983	1992	1995	2004	2015	2017	2062	2321
2322														

### III.3 Etude de la deuxième série M= Ru, E= CH, N, NH, P, PH, S.

Dans la deuxième série étudiée, le métal est le ruthénium, et les éléments du groupe principal pris sont CH, N, NH, P, PH et S.

#### III.3.a- Géométries optimisées.

##### \* Cluster $[Ru_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$ .

La considération du tableau 2, indique que dans le cas du cluster  $[Ru_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$ , l'isomère E, est le plus stable. il présente aussi le plus grand écart HOMO/LUMO, qui est de 1.40 eV. La structure D est la deuxième structure stable. La différence énergétique entre E et D est de 13.4 kcal/mol. La structure B est moins stable que la structure E de 33.8 kcal/mol.

L'isomère C est trouvé beaucoup moins stable de 50 kcal/mol par rapport à E, avec un faible écart HOMO/LUMO aussi, qui est de 0.74 eV.

Il est utile de mentionner que dans la littérature, nous ne disposons d'aucunes données théoriques ou expérimentales pour ce cluster.

Les résultats des calculs de fréquences des modes normaux de vibration effectués pour chaque isomère de ce composé montrent que toutes les fréquences sont réelles confirmant ainsi que ces isomères correspondent à des états stationnaires.

Notons que la première fréquence pour la structure A est de  $19\text{ cm}^{-1}$ , celle de l'isomère B est de  $43\text{ cm}^{-1}$ . Elle est de  $36\text{ cm}^{-1}$  pour l'isomère C, de  $16\text{ cm}^{-1}$  pour l'isomère D et de  $45\text{ cm}^{-1}$  pour l'isomère E.

#### \* Cluster $[Ru_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ .

L'analyse du tableau 2 qui regroupe les grandeurs énergétiques, montre que l'isomère E est plus stable par comparaison aux autres isomères considérés. Il présente aussi un grand écart HOMO/LUMO, qui est de 1.36 eV. Ce résultat est en bon accord avec l'expérience. Deux clusters à base de ruthénium et d'azote ont été isolés et caractérisés structuralement par les rayons X. Le cluster  $Ru_4(CO)_{12}N_2Et_2$  a été caractérisé par Vahrenkamp et collaborateurs [12]. Richmond et collaborateurs ont caractérisé le cluster  $Ru_4(CO)_{12}N_2Me_2$  [13].

La structure E est plus stable que la structure D de 11.7 kcal/mol, et encore plus stable que les structures B et A de 21 kcal/mol et de 38.4 kcal/mol, respectivement. La structure C est beaucoup moins stable que la structure E. La différence énergétique est de 60.6 kcal/mol.

Les premières fréquences obtenues sont de 22, 40, 8i, 18 et 46 ( $\text{cm}^{-1}$ ), pour les isomères A, B, C, D et E, respectivement.

Les résultats montrent que toutes les fréquences sont réelles dans le cas des isomères A, B, D et E. Les structures adoptées pour ces isomères sont des états stationnaires. Notons l'existence d'une très faible fréquence imaginaire dans le cas de l'isomère C, qui est suffisamment faible au niveau du calcul considéré pour qu'on puisse considérer qu'en est dans un état stationnaire aussi.

#### \* Cluster $Ru_4(CO)_{12}N_2H_2$ .

L'étude de ce cluster, par la considération des résultats énergétiques donnés dans le tableau 2 conduit à un autre ordre de stabilité pour les isomères, par rapport au clusters

$[Ru_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$  et  $[Ru_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ . En effet, c'est l'isomère B qui est le plus stable. L'isomère B présente également un écart HOMO/LUMO significatif, égale à 1.81 eV. Ce résultat est en bon accord avec les résultats expérimentaux. En effet, Le cluster  $Ru_4(CO)_{10}(\mu-C_2Ph_2)(\mu_3-NPh)_2$  résultant de la réaction de  $Ru_3(CO)_9(\mu-NPh_2)$  avec  $C_2Ph_2$ , a été synthétisé par Rheingold et collaborateurs [9]. Une étude cristallographique faite par le même auteur a caractérisé ce cluster. Elle a montré que les quatre métaux de ruthénium forment un papillon, et les deux azotes sont non liés et pontent sa charnière. L'isomère B est plus stable que l'isomère E de 1.6 kcal/mol seulement, une faible différence d'énergie. L'écart HOMO/LUMO trouvé pour l'arrangement E est significatif et égale à 1.44 eV. Nous constatons que cette structure peut être isolée aussi. Cela rappelle les structures cristallines à base de ruthénium citées auparavant  $Ru_4(CO)_{12}(N_2R_2)$  (R = Et [12], Me [13]).

La structure A reste la moins stable avec une différence énergétique de 18.6 kcal/mol, par rapport à la structure la plus favorisée.

Il est intéressant de noter que ce composé étudié ne se trouve pas sous la forme des deux isomères *nido* C et D.

Dans le cas de l'isomère C, nous signalons que l'optimisation de la géométrie conduit à la structure A avec une énergie plus haute, qui est de 22 kcal/mol par rapport à la structure A et de 40.6 kcal/mol par rapport à la structure B. Une liaison inattendue a été établie entre les deux ruthéniums qui sont dans la base du cluster. Ces différences n'étant pas reportées dans le tableau 2, provient de l'orientation des carbonyles, qui est moins favorable.

Concernant la structure D, l'optimisation de géométrie mène à une structure instable avec une autre architecture qui ne correspond pas aux clusters à 8 PES. En effet, plusieurs fréquences imaginaires très importantes ont été trouvées par nos calculs. Nous constatons que cet isomère n'existe pas.

Le calcul de fréquences des modes normaux de vibration pour ces isomères de squelette n'a donné aucune valeur imaginaire, donc les minima énergétiques correspondants sont bien de symétrie  $C_2$  pour l'isomère E,  $C_{2v}$  pour l'isomère B et  $C_{4h}$  pour l'isomère A.

Nous donnons dans le tableau 6 juste les fréquences des modes normaux de vibration des isomères les plus stables E ( $C_2$ ) et B ( $C_{2v}$ ).

**Tableau 6.** Fréquences des modes normaux de vibration des isomères E ( $C_2$ ) et B ( $C_{2v}$ ) du cluster  $Ru_4(CO)_{12}N_2H_2$  calculées en méthode DFT/BP86.

FREQ ( $cm^{-1}$ )	Isomère E ( $C_2$ )													
	40	49	50	57	58	63	71	79	84	85	86	87	93	94
96	97	98	102	104	111	112	113	115	116	137	138	142	149	163
191	360	370	372	398	399	400	401	406	413	414	415	416	417	418
422	426	428	439	451	454	458	462	471	475	480	505	516	517	518
519	522	532	533	537	539	547	548	558	564	575	582	600	883	892
956	957	1963	1969	1979	1985	1987	1993	1994	2021	2031	2041	2079	3437	3439
3440														
Isomère B ( $C_{2v}$ )														
42	48	54	56	61	72	76	80	82	83	84	89	91	92	93
96	100	103	104	107	108	120	131	132	137	142	156	167	184	195
294	363	366	374	379	388	393	396	398	402	405	408	412	419	420
424	430	431	439	440	450	463	464	469	470	480	486	494	503	506
512	519	521	530	539	554	556	558	591	791	793	1016	1261	1368	1931
1933	1968	1974	1985	1986	1998	2001	2009	2017	2047	2078	3377	3382	3384	3385

Pour les autres composés étudiés, nous ne donnons pas toutes les fréquences, nous nous limitons à la première valeur pour chaque isomère.

**\* Cluster  $[Ru_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$ .**

L'étude de ce cluster à base de ruthénium et de phosphore a mené à un ordre de stabilité similaire à celui trouvé pour le cluster avec  $M= Ru$ ,  $E= NH$  étudié précédemment. C'est l'isomère B qui est le plus stable. Il présente un bon écart HOMO/LUMO. Le deuxième isomère stable est l'isomère D'. Cette dernière est stabilisée de 8.5 kcal/mol par rapport à la structure B. Comme pour le cluster  $Ru_4(CO)_{12}N_2H_2$ . Ce cluster étudié ne présente pas une géométrie de type D. Son optimisation conduit à une autre forme isomérique notée D' dont la quelle la liaison P-P est affaiblie d'une manière prononcée. Contrairement au composé  $Ru_4(CO)_{12}N_2H_2$ , Le composé  $[Ru_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$  se présente sous la forme C. Cette dernière est moins stable de 19.9 kcal/mol que la structure B. Les autres arrangements A et E sont moins stables de 17.7 kcal/mol et de 20.3 kcal/mol, respectivement, par rapport à la structure B.

Dans la littérature, nous ne trouvons pas de composés modèle avec un squelette à base de ruthénium et de phosphore.

Les résultats des calculs de fréquences des modes normaux de vibration effectués pour les isomères trouvés stables montrent qu'ils correspondent tous à des états stationnaires.

**\* Cluster  $Ru_4(CO)_{12}P_2H_2$ .**

La comparaison des énergies obtenues pour les isomères de ce composé  $Ru_4(CO)_{12}P_2H_2$  nous a permis de déduire que les trois isomères B, D' et E sont très proches en énergie. En effet, l'isomère B est plus stable que l'isomère D' de 5.1 kcal/mol, et que l'isomère E de 5.7 kcal/mol. Les différences d'énergies sont négligeables entre ces isomères. Nous constatons que les trois structures peuvent être isolées. L'obtention de ces trois clusters sous les formes B, D' et E est théoriquement possible bien qu'ils soient hypothétiques, c'est-à-dire, nous ne disposons pas d'exemples expérimentaux avec des arrangements analogues à base de ruthénium et de PH.

Les écarts HOMO/LUMO relevés pour les structures B, D' et E sont importants et valent, respectivement, 1.37 eV, 2.15 eV et 1.40 eV.

Comme vu précédemment, dans le cas du cluster  $Ru_4(CO)_{12}N_2H_2$ , ce cluster étudié, aussi ne se trouve pas sous la forme C. Cet arrangement C est déstabilisé de 1.1 kcal/mol par rapport à la structure A. Cette valeur n'est pas reportée dans le tableau 2. Cette légère différence d'énergie est attribuée à un effet d'orientation défavorable de carbonyles. La structure A est moins stable de 8.3 kcal/mol par rapport à la structure B. Ce cluster ne se présente pas avec l'arrangement D, et l'optimisation de la forme D mène à la forme D' avec l'affaiblissement de la liaison HP-PH d'une manière significative.

Aucune valeur de fréquence imaginaire n'a été trouvée par nos calculs, pour ces structures considérées. Ce résultat confirme qu'on est dans des états stationnaires.

**\* Cluster  $Ru_4(CO)_{12}S_2$ .**

L'étude théorique menée sur ce cluster dont le cœur est formé de quatre ruthéniums et deux éléments du soufre, a donné lieu à quatre isomères de squelettes stables.

Comme dans le cas des clusters à base de ruthénium et E= NH, P et PH, l'isomère B est trouvé le plus favorisé. Il présente aussi un écart HOMO/LUMO significatif, qui est de 1.80 eV. Nos résultats indiquent que les autres isomères A, D' et E sont moins stables que l'isomère B de 12.8 kcal/mol, 16.4 kcal/mol et 13.1 kcal/mol, respectivement. Les isomères C et D ne correspondent pas à des minima énergétiques stables. Dans la structure D, au cours de l'optimisation, les deux soufres s'éloignent, la liaison s'ouvre conduisant ainsi à la structure D'. Dans la structure C, les deux ruthéniums non liés de la base du cluster, s'approchent, et forment une liaison, conduisant ainsi à une autre structure fermée de type A, avec un écart

énergétique de 17.7 kcal/mol entre les deux structures A et C. Cette différence d'énergie entre elles résulte de la mauvaise orientation des ligands CO.

Tous les isomères stables de ce cluster sont des états stationnaires. Ils ont été entièrement caractérisés par l'intermédiaire de calcul analytique de fréquence.

Ce cluster reste hypothétique car aucune donnée expérimentale n'a été trouvée dans la littérature.

### III.4 Etude de la troisième série M= Os, E= CH, N, NH, P, PH, S.

#### III.4.a- Géométries optimisées.

##### \* Cluster $[Os_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$ .

Dans le cas de ce cluster, les résultats énergétiques rassemblés dans le tableau 2, indiquent que l'isomère E est le plus stable. Il présente un important écart HOMO/LUMO égal à 1.90 eV. L'isomère D est le deuxième isomère stable avec une différence d'énergie de 20 kcal/mol par rapport à l'isomère E. Les arrangements structuraux B et A sont, respectivement, le troisième et le quatrième isomère stable après l'isomère E. Les différences énergétiques notées sont de 27.2 kcal/mol entre E et B, et 48.1 kcal/mol entre E et A. Le cinquième isomère C est beaucoup plus haut en énergie par rapport à l'isomère E. La valeur 51.3 kcal/mol est la différence énergétique relevée. Il présente aussi un faible écart HOMO/LUMO. Par ailleurs, nous ne disposons pas de données expérimentales pour cette forme isomérique.

Les valeurs des premières fréquences des modes normaux de vibration des cinq isomères étudiés A, B, C, D et E sont, respectivement, de 4i, 39, 6i, 36, 55 ( $cm^{-1}$ ).

Toutes les fréquences obtenues sont réelles, sauf que dans le cas des isomères A et C, nous notons l'existence de très faibles fréquences imaginaires, qui restent négligeables dans la précision du calcul. Toutes ces structures optimisées correspondent à des états stationnaires. Même pour ce cluster, aucune structure n'est connue à ce jour.

##### \* Cluster $[Os_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ .

Pour ce composé, nous obtenons le même ordre de stabilité des isomères que dans le cas du cluster  $[Os_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$ . En effet, l'isomère E reste le plus stable parmi les autres isomères, suivi par l'isomère D, dont la différence énergétique est de 8.3 kcal/mol. L'isomère

E est plus stable aussi que l'isomère B de 23 kcal/mol. Il est également beaucoup plus bas en énergie que les deux structures A et C. Nous relevons un écart énergétique de 50 kcal/mol entre E et A et de 53.5 kcal/mol entre E et C.

Les premières fréquences des modes normaux de vibration obtenues par nos calculs valent  $6i$   $\text{cm}^{-1}$  pour la structure A,  $31$   $\text{cm}^{-1}$  pour l'arrangement B,  $5i$   $\text{cm}^{-1}$  pour la forme C,  $34$   $\text{cm}^{-1}$  pour l'isomère D et  $58$   $\text{cm}^{-1}$  pour l'isomère E.

Toutes les fréquences sont réelles, à l'exception des deux isomères A et C, d'où nous signalons l'existence des fréquences imaginaires, qui restent négligeables pour qu'on puisse considérer que ces géométries correspondent à des états stationnaires.

Même pour ce cluster, aucune structure n'est connue à ce jour.

#### \* Cluster $\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$ .

A partir du tableau 2, les résultats obtenus montrent que dans le cas de ce cluster, un différent ordre de stabilité des isomères est trouvé, que celui des deux clusters  $[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$  et  $[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{C}_2\text{H}_2]^{2-}$ . En effet, c'est l'isomère *nido* B qui est le plus stable.

Nous relevons un écart HOMO/LUMO très important pour cet isomère, égale à 2.24 eV, qui confère une bonne stabilité de la molécule. La géométrie B est stabilisée de 2.5 kcal/mol seulement par rapport à la géométrie *arachno* E. Cette dernière présente aussi un bon écart HOMO/LUMO. Cette différence énergétique relevée entre les deux structures B et E est faible. De ce fait, nous constatons que les deux structures B et E peuvent être isolées.

Les formes *nido* C et D du cluster  $\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$  ne correspondent pas à des minimums énergétiques.

L'optimisation de l'isomère C conduit à un autre arrangement structural de type A mais moins stable de 35.3 kcal/mol par rapport à la structure octaédrique stable A. L'origine de cette différence est le positionnement des carbonyles. Cette structure C est moins stable de 53.3 kcal/mol par rapport à B. Ces différences ne sont pas citées dans le tableau 2 qui rassemble les résultats énergétiques.

En optimisant la géométrie D, une rupture de la liaison entre les deux éléments NH s'est produite, conduisant ainsi à la géométrie *arachno* D'.

Les fréquences des modes normaux de vibration obtenues pour les isomères stables B, E et A sont toutes réelles. Les structures adoptées pour ces isomères correspondent à des états stationnaires.

Ce cluster aussi n'a pas été caractérisé expérimentalement et aucun calcul postérieur n'a été effectué sur ce type.

**\* Cluster  $[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2]^{2-}$ .**

Dans le cas de ce cluster avec  $M = \text{Os}$ ,  $E = \text{P}$ , les résultats de nos calculs montrent que le même ordre de stabilité est trouvé que pour celui du cluster  $\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$  étudié auparavant. L'isomère B est le plus stable. Aussi, il présente un écart HOMO/LUMO très important, égale à 2.13 eV. L'isomère B est stabilisé de 8.9 kcal/mol par rapport à l'isomère D'. Les structures E, A, et C sont moins stables de 20.7 kcal/mol, 24.3 kcal/mol et de 27.6 kcal/mol, respectivement. L'optimisation de la structure D conduit à une autre structure D', dérivant de la première avec l'affaiblissement significatif de la liaison E-E

Tous les isomères de ce cluster sont des états stationnaires. Ils ont été entièrement caractérisés par l'intermédiaire de calcul analytique de fréquence.

A notre connaissance, pour ce cluster aussi, aucune structure n'a été obtenue par diffraction des rayons X.

**\* Cluster  $\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2\text{H}_2$ .**

Le calcul donne un ordre de stabilité identique à celui obtenu pour les clusters avec  $M = \text{Os}$ ,  $E = \text{NH}$  et  $\text{P}$ . La structure B est plus favorisée que la structure A de 6.5 kcal/mol. Les structures B, D' et E sont isoénergétiques, avec une différence d'énergie de 4 kcal/mol entre B et D', et de 4.5 kcal/mol entre B et E. Nous relevons des écarts HOMO/LUMO significatifs pour ces structures, qui valent entre 1.74 et 2.86 eV. Il n'y a pas d'exemples expérimentaux de clusters avec ces arrangements B, D' et E. Cependant, nos résultats suggèrent qu'ils peuvent être isolés.

Nous devons noter que pour ce cluster étudié, les structures C et D ne correspondent pas à des minimums énergétiques.

L'optimisation de la structure C converge vers la structure A avec différente orientation de carbonyles. La différence trouvée entre leurs énergies de liaisons est de 35.7 kcal/mol. Cette structure C est déstabilisée de 42.2 kcal/mol par rapport à la structure la plus stable B. Nous n'avons pas rapporté ces résultats dans le tableau 2.

De même, l'isomère D ne correspond pas à une structure optimale pour laquelle l'énergie est minimale. Son optimisation conduit à la structure D'.

Pour ce cluster également, nous ne disposons d'aucun modèle expérimental.

Par l'intermédiaire de calcul analytique de fréquence, nous avons pu confirmer que toutes les structures stables correspondent à des états stationnaires.

#### \* Cluster $Os_4(CO)_{12}S_2$ .

Nos résultats indiquent que le même ordre de stabilité est trouvé que dans le cas de E= NH, P et PH. La forme B est la plus basse en énergie. Elle présente également un écart HOMO/LUMO de 2.15 eV, une valeur très importante qui confère au composé une bonne stabilité. Ceci est en parfait accord avec les données expérimentales trouvées. Le même cluster à base d'osmium et de soufre a été synthétisé par Adams et Collaborateurs [6]. Le composé  $Os_4(CO)_{11}(L)(\mu_3-S)_2$  (L=  $PMe_2Ph$ ,  $CNBU^t$ ) a été synthétisé et caractérisé par Adams et Collaborateurs aussi [7]. Un autre cluster isoélectronique, dont le squelette est formé de M= Os et E= Se a été caractérisé par le même auteur [6]. La deuxième structure stable est la structure A, avec une différence énergétique de 10.9 kcal/mol. Les deux autres structures trouvées stables par rapport à B sont E et D' avec une différence énergétique de 14 et 19 (kcal/mol). Les écarts HOMO/LUMO trouvés pour ces arrangements sont significatifs. Comme dans le cas du cluster  $Os_4(CO)_{12}P_2H_2$ , et pour les mêmes raisons, les deux isomères C et D ne correspondent pas à des minima énergétiques.

Tous les isomères stables correspondent à des états stationnaires. Résultat confirmé par le calcul de fréquences des modes normaux de vibration.

Nous consignons dans le tableau 7, les fréquences des modes normaux de vibration de l'isomère B le plus favorisé du cluster  $Os_4(CO)_{12}S_2$ .

**Tableau 7.** Fréquences des modes normaux de vibration de l'isomère B ( $C_{2v}$ ) du cluster  $Os_4(CO)_{12}S_2$  calculées en méthode DFT/BP86.

FREQ ( $cm^{-1}$ )	Isomère B ( $C_{2v}$ )													
	36	37	52	53	60	71	75	76	83	88	92	96	98	99
100	101	102	103	109	111	112	113	114	115	121	126	127	128	139
144	286	322	333	343	357	364	407	409	415	416	419	425	432	437
442	444	448	449	464	465	471	475	476	477	480	483	486	487	488
496	527	544	545	549	557	558	560	566	567	572	573	582	1965	1971
1982	1986	1994	1997	1998	2007	2016	2049	2060	2092					

Le spectre IR du cluster  $Os_4(CO)_{12}S_2$  sous la forme de l'isomère le plus stable B, dans une solution d'hexane, montre sept bandes dans le domaine de l'élongation du carbonyle, les

valeurs de ces fréquences sont: 2093  $\text{cm}^{-1}$ , 2060  $\text{cm}^{-1}$ , 2050  $\text{cm}^{-1}$ , 2015  $\text{cm}^{-1}$ , 2007  $\text{cm}^{-1}$ , 1994  $\text{cm}^{-1}$  et 1981  $\text{cm}^{-1}$  [6]. Nos fréquences théoriques obtenues en méthode DFT/BP86 (tableau 7) sont proches de ces valeurs expérimentales et qui sont respectivement: 2092  $\text{cm}^{-1}$ , 2060  $\text{cm}^{-1}$ , 2049  $\text{cm}^{-1}$ , 2016  $\text{cm}^{-1}$ , 2007  $\text{cm}^{-1}$ , 1994  $\text{cm}^{-1}$ , 1982  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.5- Paramètres structuraux.

Les paramètres structuraux ont été calculés pour chaque isomère des clusters étudiés. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 8-12. Les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses pour comparaison.

Dans le tableau 8, nous donnons ceux obtenus pour l'isomère *closo* A.

L'analyse de ce tableau montre que dans les cas des trois métaux Fe, Ru et Os, et en prenant les éléments CH et N, les longueurs de liaisons E-E sont plus courtes, qu'avec les autres éléments du groupe principal. En effet, les éléments du 2<sup>ème</sup> groupe sont caractérisés par une petite taille. Ce qui justifie l'architecture de l'isomère A résultante dans le cas de ces éléments. Elle est différente de celle obtenue avec les autres éléments du groupe principal. Le raccourcissement des liaisons a fait que les deux éléments E (E= CH, N), soient dans le plan formé par les quatre métaux.

Dans l'ensemble, Les distances métal-métal calculées s'inscrivent dans la moyenne observée pour de simples liaisons Fe-Fe, Ru-Ru, Os-Os.

Les distances M-M (2.683 Å), M-E (2.286 Å) et E-E (2.654 Å), déterminées par le calcul pour le cluster  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2\text{H}_2$  sont conformes avec les valeurs expérimentales (2.653 Å), (2.282 Å) et (2.598 Å), respectivement, du cluster  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{POMe}_3)(\mu_4\text{-PTol})_2$  [2].

Nous signalons une différence de 0.06 Å entre la valeur calculée et celle expérimentale de la distance HP-PH et de 0.03 Å entre la distance moyenne M-M calculée, et la distance mesurée. Ce phénomène s'explique par l'utilisation des corrections non locales de Becke et Perdew, qui ont généralement tendance à engendrer un allongement des distances métal-métal, en particulier pour les métaux  $d^{10}$ . Aussi nos calculs se font à l'état isolé et à l'échelle expérimentale, on est à l'état solide.

Les distances M-E sont conformes aux valeurs attendues. Les distances Os-E sont plus grandes que Ru-E, qui sont plus grandes que Fe-E. En effet, elles augmentent en passant du métal fer au métal ruthénium vers le métal osmium, avec tous les éléments du groupe principal pris: Avec E= CH, elles valent, respectivement, 2.100 Å avec M= Fe, 2.293 Å avec

M= Ru et 2.300 Å avec M= Os. Dans le cas de E= N, ces distances valent 2.067, 2.259 et 2.265 (Å) pour les métaux Fe, Ru et Os.

**Tableau 8.** Principales distances optimisées (Å) en méthode DFT/BP86 de l'isomère *closo* A ( $C_{4h}$ ) des clusters dodécacarbonyles de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES avec (M= Fe, Ru, Os; E= CH, N, NH, P, PH et S). Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

	M-M <sup>a</sup>	M-E <sup>a</sup>	E...E
[Fe <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	2.519	2.100	2.230
[Fe <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	2.761	2.067	1.359
Fe <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.562	2.207	2.419
[Fe <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> P <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	2.743	2.406	2.847
Fe <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> P <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.683 (2.653) <sup>b</sup>	2.286 (2.282) <sup>b</sup>	2.654 (2.598) <sup>b</sup>
Fe <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> S <sub>2</sub>	2.640	2.352	2.863
[Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	2.774	2.293	2.378
[Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	2.717	2.259	1.330
Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.724	2.258	2.364
[Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> P <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	2.818	2.571	3.272
Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> P <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.889	2.474	2.793
Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> S <sub>2</sub>	2.890	2.475	2.794
[Os <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	2.782	2.300	2.418
[Os <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	2.851	2.265	1.493
Os <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.861	2.269	2.481
[Os <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> P <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	2.887	2.578	3.119
Os <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> P <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.899	2.479	2.788
Os <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> S <sub>2</sub>	2.976	2.555	3.039

<sup>a</sup> Valeur moyenne; <sup>b</sup> Référence [2].

Avec les trois métaux Fe, Ru et Os, en prenant E= NH, cette distance passe de 2.207 à 2.258 à 2.269 (Å). Avec E= P, elles passent de 2.406, 2.571 à 2.578 et dans le cas de E= PH, elles sont de 2.286, 2.474 et 2.479 (Å). Finalement, en prenant E= S, ces distances valent 2.352, 2.475, 2.555 (Å).

Avec tous les métaux et les éléments du groupe principal pris, nous remarquons que les distances métal-métal sont plus longues que les distances métal-atome du groupe principal. Par exemple, dans le cas de  $E = CH$ , les distances métalliques moyennes sont:  $Fe-Fe = 2.519 \text{ \AA}$ ,  $Ru-Ru = 2.774 \text{ \AA}$ ,  $Os-Os = 2.782 \text{ \AA}$ . Par ailleurs, les valeurs des distances moyennes de  $Fe-CH$ ,  $Ru-CH$  et  $Os-CH$  sont égales, respectivement, à  $2.100 \text{ \AA}$ ,  $2.293 \text{ \AA}$  et  $2.300 \text{ \AA}$ . Ceci est dû à l'effet du pontage du carré métallique par les éléments du groupe principal.

En prenant les éléments P, PH ou S, dans le cas des trois métaux considérés, nous remarquons que les distances métalliques résultantes sont beaucoup plus longues que celles trouvées avec CH, N et NH. Par exemple, pour le métal osmium, et avec  $E = S$ , la distance moyenne  $Os-Os$  vaut  $2.976 \text{ \AA}$ , et avec  $E = PH$ , cette distance est égale à  $2.899 \text{ \AA}$ , cette distance est égale à  $2.887 \text{ \AA}$  avec  $E = P$ . Alors qu'elles sont, respectivement, de  $2.782 \text{ \AA}$ ,  $2.851 \text{ \AA}$  et  $2.861 \text{ \AA}$  avec les éléments CH, N et NH. En effet, ceci est dû à la grande taille du phosphore et du soufre par rapport à CH et N.

Nous avons rassemblé dans le tableau 9 les paramètres géométriques distances et angles dièdres pour l'isomère *nido* B de tous les composés étudiés.

L'examen des résultats du tableau 9, montre que pour le cluster  $Ru_4(CO)_{12}N_2H_2$ , les distances moyennes  $Ru-Ru$  ( $3.020 \text{ \AA}$ ),  $Ru-NH$  ( $2.095 \text{ \AA}$ ) et  $HN-NH$  ( $2.733 \text{ \AA}$ ), ainsi que l'angle papillon formé entre les quatre ruthéniums ( $80^\circ$ ), déterminés par nos calculs, sont conformes avec les valeurs expérimentales de  $Ru_4(CO)_{10}(\mu-C_2Ph_2)(\mu_3-NPh)_2$  [9] dont la distance moyenne  $Ru-Ru$  est égale à  $2.876 \text{ \AA}$ , la distance moyenne  $Ru-NH$  vaut  $2.091 \text{ \AA}$  et la distance  $HN-NH$  est égale à  $2.755 \text{ \AA}$  pour un angle de  $78^\circ$ . La distance  $Ru-NH$  est bien reproduite par rapport la distance expérimentale. Cependant, nous remarquons une légère surestimation de  $0.14 \text{ \AA}$  pour les distances  $Ru-Ru$ , et de  $0.02 \text{ \AA}$  pour  $HN-NH$ . Cette différence est faible vu à la précision du calcul.

Les distances interatomiques obtenues par calcul pour le cluster  $Os_4(CO)_{12}S_2$ , sont en accord avec celles des clusters expérimentaux  $Os_4(CO)_{12}S_2$  [6],  $Os_4(CO)_{11}(CNBu^t)(\mu_3-S)_2$  [7] et  $Os_4(CO)_{11}(PMe_2Ph)(\mu_3-S)_2$  [7]. Nous signalons que la distance moyenne entre les métaux d'osmium calculée est légèrement surestimée ( $3.036$  via expérimentale:  $2.976 \text{ \AA}$  [6],  $2.961 \text{ \AA}$  [7],  $2.966 \text{ \AA}$  [7]). Cette surestimation est négligeable dans la précision du calcul. Ainsi la différence entre les structures calculées et expérimentales peut provenir des petites erreurs de calcul, aussi bien que des interactions intermoléculaires à l'état solide.

**Tableau 9.** Principales distances (Å) et angles (°) optimisés en méthode DFT/BP86 de l'isomère *nido* B ( $C_{2v}$ ) des clusters dodécacarbonyles de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES avec (M= Fe, Ru, Os; E= CH, N, NH, P, PH et S). Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

	M-M <sup>a</sup>	M-E <sup>a</sup>	E...E	$\alpha^b$ (°)
$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{C}_2\text{H}_2]^{2-}$	2.920	1.985	2.572	87
$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$	2.833	1.963	2.613	86
$\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$	2.825	1.934	2.497	82
$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2]^{2-}$	2.874	2.359	3.136	80
$\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2\text{H}_2$	2.975	2.246	2.689	81
$\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{S}_2$	2.892	2.288	3.109	86
$[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{C}_2\text{H}_2]^{2-}$	3.129	2.130	2.708	84
$[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$	3.039	2.109	2.753	84
$\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$	3.020 (2.876) <sup>c</sup>	2.095 (2.091) <sup>c</sup>	2.733 (2.755) <sup>c</sup>	80 (78) <sup>c</sup>
$[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2]^{2-}$	3.010	2.567	3.325	89
$\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2\text{H}_2$	3.190	2.403	2.967	83
$\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{S}_2$	3.303	2.458	3.308	85
$[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{C}_2\text{H}_2]^{2-}$	3.060	2.131	2.654	84
$[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$	2.969	2.466	2.690	82
$\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$	3.021	2.096	2.633	81
$[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2]^{2-}$	3.011	2.568	3.326	89
$\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2\text{H}_2$	3.118	2.406	2.970	83
$\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{S}_2$	3.036 (2.976 <sup>d</sup> , 2.961 <sup>e</sup> , 2.966 <sup>e</sup> )	2.442 (2.414 <sup>d</sup> , 2.412 <sup>e</sup> ; 2.411 <sup>e</sup> )	3.221 (3.191 <sup>d</sup> , 3.167 <sup>e</sup> , 3.199 <sup>e</sup> )	87 (87 <sup>d</sup> , 86 <sup>e</sup> ; 87 <sup>e</sup> )

<sup>a</sup> Valeur moyenne; <sup>b</sup>  $M_4$  angle papillon; <sup>c</sup> Référence [9]; <sup>d</sup> Référence [6]; <sup>e</sup> Référence [7].

La distance moyenne Os-S calculée, qui est de 2.442 Å est en bon accord avec celles mesurées, qui valent 2.414 Å [6], 2.412 Å [7]; 2.411 Å [7]).

La distance entre les deux atomes de soufre trouvée par nos calculs, qui est égale à 3.221 Å est proche de celles obtenues expérimentalement, qui sont de 3.191 Å [6], 3.167 Å [7] et 3.199 Å [7].

Les angles papillon formé entre les quatre osmiums calculés du cluster  $Os_4(CO)_{12}S_2$  reproduisent parfaitement les valeurs expérimentales des deux clusters  $Os_4(CO)_{12}S_2$  [6] et  $Os_4(CO)_{11}(CNBu^t)(\mu_3-S)_2$  [7] ( $87^\circ$  via  $87^\circ$ ). L'angle papillon du cluster  $Os_4(CO)_{11}(PMe_2Ph)(\mu_3-S)_2$  [7] est bien engendré avec une différence de 1 degré.

Le tableau 10 donne les distances de l'isomère *nido* C de tous les composés étudiés.

**Tableau 10.** Principales distances (Å) optimisées en méthode DFT/BP86 de l'isomère *nido* C ( $C_{2v}$ ) des clusters dodécacarbonyles de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES avec (M= Fe, Ru, Os; E= CH, N, NH, P, PH et S).

	M-M <sup>a</sup>	M-E <sup>a</sup>	E...E	M...M
$[Fe_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$	2.616	2.280	1.370 <sup>b</sup>	4.257
$[Fe_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$	2.627	2.210	1.219 <sup>b</sup>	3.856
$Fe_4(CO)_{12}N_2H_2$	2.471	2.250	2.315	3.054
$[Fe_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$	2.699	2.515	2.241 <sup>b</sup>	4.265
$[Ru_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$	2.971	2.460	1.375 <sup>b</sup>	4.025
$[Ru_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$	2.923	2.519	1.216 <sup>b</sup>	4.529
$[Ru_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$	2.956	2.706	2.209 <sup>b</sup>	4.663
$[Os_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$	2.764	2.387	1.434 <sup>b</sup>	3.428
$[Os_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$	2.875	2.377	1.351 <sup>b</sup>	4.025
$[Os_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$	2.929	2.665	2.375 <sup>b</sup>	4.341

<sup>a</sup> valeur moyenne; <sup>b</sup> Distorsion vers une architecture tétraédrique.

En analysant le tableau 10, nous remarquons de courtes longueurs de liaisons entre les éléments E, dans le cas des clusters à base de fer, de ruthénium et d'osmium, avec E= CH, N et P.

Ce rapprochement des deux éléments E conduit à une formation d'une liaison entre eux, donnant lieu à une géométrie avec une autre architecture plus compatible avec une géométrie tétraédrique bipontée que celle d'un octaèdre *nido*.

Dans le cas du métal fer et avec l'élément NH, les deux NH ne sont pas liés et la structure résultante est quasiment inchangée, elle est de type *nido* C régulier.

Avec tous les métaux et les éléments du groupe principal pris, nous remarquons que les distances métalliques sont plus longues que les distances métal-atome du groupe principal. Par exemple, dans le cas de  $E = N$ , les distances métalliques moyennes sont: Fe-Fe = 2.627 Å, Ru-Ru = 2.923 Å, Os-Os = 2.875 Å. Par ailleurs, les valeurs des distances moyennes de Fe-N, Ru-N et Os-N sont égales, respectivement, à 2.210 Å, 2.519 Å et 2.377 Å. Ceci est dû à l'effet du pontage de la base du cluster par les éléments du groupe principal.

Les principales distances obtenus par nos calculs pour les arrangements D et D' sont reportées dans le tableau 11.

L'examen du tableau 11 indique que les distances M-M sont plus grandes en prenant les éléments  $E = P, PH$  et  $S$  par rapport à celles calculées avec les autres éléments  $CH$  et  $N$ . Les distances HC-CH, N-N sont plus courtes que celles entre les autres éléments du groupe principal.

Dans le cas de  $M = Fe, Ru$  et  $Os$ , et  $E = P, PH$ . Nous signalons l'existence d'une liaison entre les éléments du groupe principal. Cependant, elle est très affaiblie. Par exemple, la liaison P-P avec le métal Ru est de 2.331 (Å). Dans le cas où ces deux atomes sont liés, elle vaut 2.143 (Å), et quand ils ne sont pas liés, elle vaut 3.325 (Å).

Par contre, avec les trois métaux et  $E = S$ , la liaison entre les deux soufres est rompue. Par exemple, dans le cas de  $M = Ru, E = S$ , les valeurs de distances indiquent que les deux soufres ne sont pas liés. En effet, la liaison entre eux quand ils ne sont pas liés est de 3.308 (Å), quand la liaison existe, elle est de 2.121 (Å), et d'après le tableau 11, nous relevons une valeur de 3.117 (Å).

Comme nous l'avons déjà signalé, pour ces deux formes isomériques D et D', aucune données structurales expérimentales ou théoriques ne sont disponibles pour comparaison.

Les principales caractéristiques structurales des isomères octaédriques distordus E sont consignées dans le tableau 12.

L'examen du tableau 12 indique que dans le cluster  $Ru_4(CO)_{12}N_2H_2$ , les distances Ru-Ru, HN-NH sont bien reproduites au vu de la précision des données cristallographiques du composé expérimental  $Ru_4(CO)_{12}(\mu_4-N_2Me_2)$  [12].

L'angle papillon calculé reproduit aussi parfaitement la valeur expérimentale ( $137^\circ$  via expérimental  $137^\circ$ ). Ces valeurs expérimentales, très proches des valeurs calculées, accordent une certaine validité à ce modèle étudié.

**Tableau 11.** Principales distances (Å) optimisées en méthode DFT/BP86 des isomères *nido* D ( $C_{2v}$ ) et *arachno* D' ( $C_{2v}$ ) des clusters dodécacarbonyles de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES avec (M= Fe, Ru, Os; E= CH, N, NH, P, PH et S).

	Isomère	M-M <sup>a</sup>	M...M (équatorial)	M...M (axial)	E-E/E...E	M-E <sup>a</sup>
$[Fe_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$	D	2.713	3.767	3.544	1.450	2.063
$[Fe_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$	D	2.875	3.139	4.027	1.196	2.315
$Fe_4(CO)_{12}N_2H_2$	D	2.702	3.657	3.524	1.479	2.003
$[Fe_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$	D'	2.810	3.934	3.516	2.345	2.345
$Fe_4(CO)_{12}P_2H_2$	D'	2.915	3.926	3.598	2.359	2.218
$Fe_4(CO)_{12}S_2$	D'	2.818	3.687	3.309	2.860	2.258
$[Ru_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$	D	2.932	4.060	3.942	1.424	2.261
$[Ru_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$	D	2.830	3.099	4.007	1.105	2.820
$[Ru_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$	D'	3.011	4.205	3.841	2.331	2.506
$Ru_4(CO)_{12}P_2H_2$	D'	3.101	4.209	3.875	2.420	2.373
$Ru_4(CO)_{12}S_2$	D'	3.028	3.748	3.569	3.117	2.441
$[Os_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$	D	2.924	4.094	3.857	1.507	2.208
$[Os_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$	D	2.843	3.259	4.003	1.177	2.904
$[Os_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$	D'	3.015	4.223	3.771	2.542	2.467
$Os_4(CO)_{12}P_2H_2$	D'	3.097	4.213	3.790	2.575	2.352
$Os_4(CO)_{12}S_2$	D'	3.014	3.795	3.628	3.004	2.417

<sup>a</sup> Valeur moyenne.

La variation des distances moyennes métal-métal suit le même chemin que ce soit dans le cas du fer, ruthénium ou osmium avec tous les éléments du groupe principal pris. Le même comportement est observé dans le cas des distances moyennes métal-élément du groupe principal.

Les distances métal-métal du cœur  $M_4E_2$  sont plus longues en passant du fer au ruthénium vers l'osmium, avec tous les éléments du groupe principal. Par exemple, en prenant l'entité E= S, la distance Fe-Fe est de 2.746 Å, alors que la distance Ru-Ru est de 2.973 Å, et elle est plus allongée dans le cas de l'osmium, elle vaut 2.991 Å.

**Tableau 12.** Principales distances (Å) et angles (°) optimisés en méthode DFT/BP86 de l'isomère *arachno* E ( $C_2$ ) des clusters dodécacarbonyles de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES avec (M= Fe, Ru, Os; E= CH, N, NH, P, PH et S). Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

	M-M <sup>a</sup>	M-E <sup>a</sup>	M...E	E-E	$\alpha^b$ (°)
$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{C}_2\text{H}_2]^{2-}$	2.687	2.034	2.789	1.416	133
$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$	2.727	2.032	2.728	1.229	125
$\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$	2.625	1.965	2.781	1.413	136
$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2]^{2-}$	2.728	2.370	3.278	2.160	136
$\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2\text{H}_2$	2.746	2.215	3.398	2.110	144
$\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{S}_2$	2.746	2.216	3.399	2.111	144
$[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{C}_2\text{H}_2]^{2-}$	2.729	2.128	2.931	1.419	130
$[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$	2.929	2.263	2.843	1.232	123
$\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$	2.731 (2.734) <sup>c</sup>	2.117 (2.107) <sup>c</sup>	2.979	1.431 (1.44) <sup>c</sup>	137 (137) <sup>c</sup>
$[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2]^{2-}$	2.972	2.523	3.416	2.143	133
$\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2\text{H}_2$	2.997	2.400	3.594	2.122	144
$\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{S}_2$	2.973	2.401	3.595	2.121	144
$[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{C}_2\text{H}_2]^{2-}$	2.908	2.413	2.936	1.455	129
$[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$	2.959	2.422	2.805	1.260	120
$\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$	2.835	2.363	2.979	1.421	136
$[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2]^{2-}$	2.958	2.524	3.417	2.144	133
$\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{P}_2\text{H}_2$	2.990	2.426	3.593	2.121	144
$\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{S}_2$	2.991	2.427	3.594	2.122	144

<sup>a</sup> Valeur moyenne; <sup>b</sup>  $M_4$  angle papillon; <sup>c</sup> Référence [12].

### III.6- Analyse orbitalaire.

Nous discutons juste celle obtenue pour l'isomère E( $C_2$ ) le plus stable des trois clusters  $[\text{Fe}_4\text{N}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ ,  $[\text{Ru}_4\text{N}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$  et  $[\text{Os}_4\text{N}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ .

\* Clusters  $[\text{Fe}_4\text{N}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ ,  $[\text{Ru}_4\text{N}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$  et  $[\text{Os}_4\text{N}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ .

Les diagrammes orbitaux obtenus en méthode DFT/BP86 pour les espèces  $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$ , Avec M= Fe, Ru et Os sont représentés sur la figure 4, un important écart énergétique HOMO/LUMO sépare les orbitales liantes et non liantes occupées des orbitales

antiliantes vacantes (respectivement 1,36 et 1.59 eV), pour les métaux ruthénium et osmium, respectivement. Dans le cas du fer, il est de 0.74 eV. Le plus grand écart est observé pour l'osmium, notons que des corrections relativistes de type ZORA ont été utilisées pour Os.

Les orbitales 42a, 40b qui représentent la HOMO-1 et la HOMO, dans les clusters avec les deux métaux fer et ruthénium, ont été stabilisées en passant du fer à l'osmium, cette stabilisation est plus prononcée dans le cas de  $M = Os$ . Les valeurs de leurs énergies sont égales à 1.14 eV pour le métal fer, 1.13 eV pour le métal ruthénium et -1.81 eV pour le métal osmium.

L'orbitale 41b qui représente la LUMO, dans le cas des deux métaux fer et ruthénium a été stabilisée. Dans le cas du métal osmium, elle est devenue occupée après qu'elle était virtuelle. Son énergie est passée de 2.82 eV à -4.32 eV.

Une analyse de fragmentation a été réalisée en DFT/BP pour les isomères des clusters étudiés, nous avons l'interaction entre les fragments  $M(CO)_3$  et  $N_2$ .

Nous donnons la contribution des orbitales moléculaires frontières (OMF) situées dans la région HOMO/LUMO, pour les isomères octaédriques distordus des trois métaux Fe, Ru et Os.

#### \* Cluster $[Fe_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ .

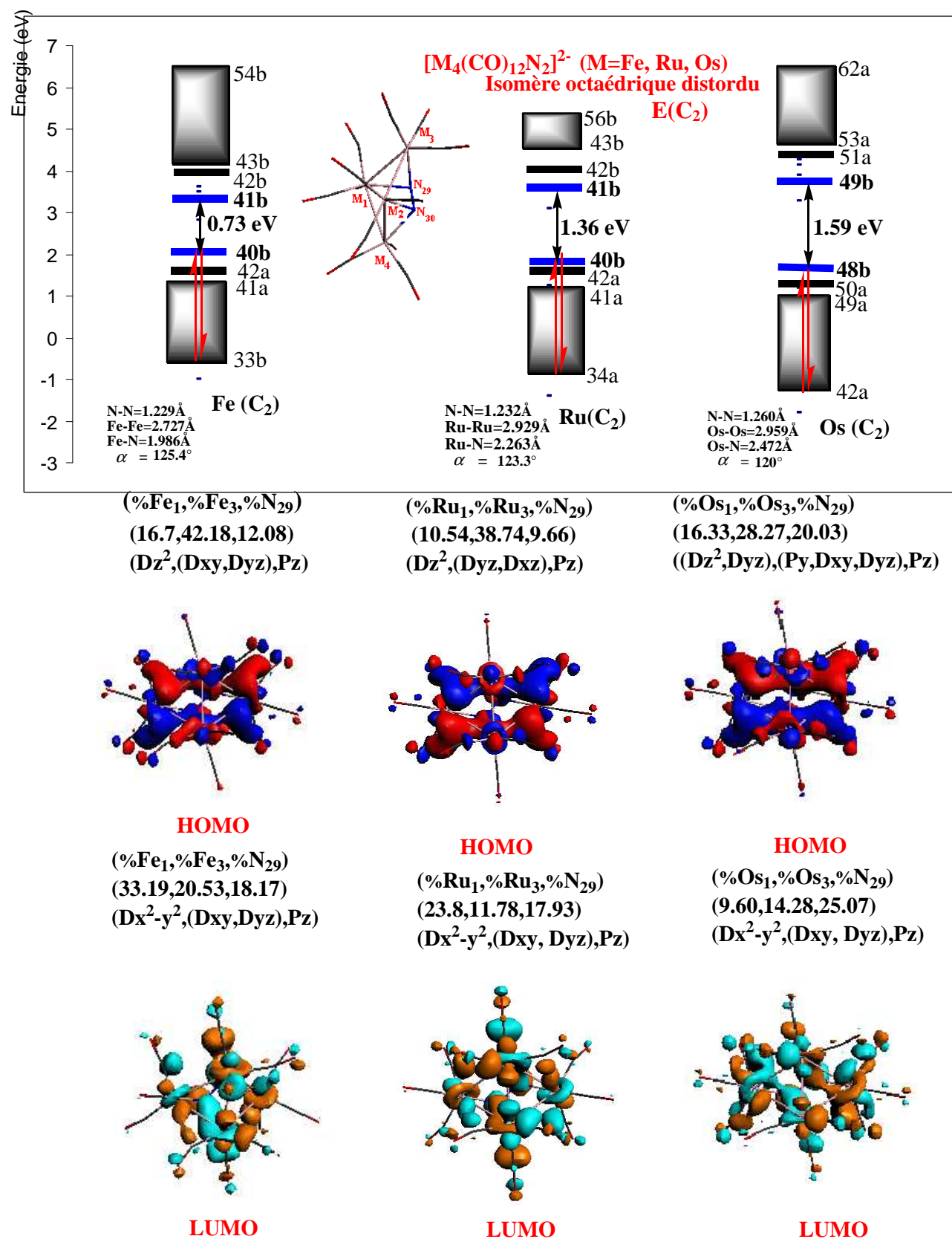
L'OMF 42b, qui représente la HOMO-1, est composée de [58.63% (39b) + 25.13% (40b) + 3.54% (41b)]  $Fe(CO)_3$  + [ 5.75% ( $\pi_{ux}$ ) + 1.96% ( $\pi_{gx}^*$ ) + 1.40% ( $2(\pi_{ix})$ ) + 1.07% ( $1\sigma_u^{nl}$ )]  $N_2$ . Donc, elle est formée de 87.3%  $Fe(CO)_3$  et de 6.31%  $N_2$ .

La HOMO; 40b est constituée de [78.22% (38b) + 4.91% (37b) + 1.51% (33b) + 1.10% (36b)]  $Fe(CO)_3$  + [8.26% ( $\pi_{gx}^*$ ) + 2.53% ( $1\sigma_u^{nl}$ )]  $N_2$ , ce qui donne 85.74 % de  $Fe(CO)_3$  et 12.89% de  $N_2$ .

Comme il est montré dans le diagramme d'OM (figure 4), les orbitales  $D_z^2$ , ( $D_{xy}$ ,  $D_{yz}$ ) et  $P_z$  des atomes  $Fe_1$ ,  $Fe_3$  et  $N_{29}$ , respectivement, contribuent le plus à la formation de cette OM HOMO.

Les mêmes atomes interviennent dans la formation de la LUMO, dont les orbitales  $D_x^2 - y^2$ , ( $D_{xy}$ ,  $D_{yz}$ ) et  $P_z$  interviennent.

La LUMO; 41b provient de [59.88% (40b) + 12.94% (39b) + 2.14% (37b) + 2.08% (38b)]  $Fe(CO)_3$  + [17.32% ( $\pi_{gx}^*$ ) + 1.73% ( $1\sigma_u^{nl}$ )], donnant ainsi 77.04% du fragment  $Fe(CO)_3$  et 19.05 % de l'entité  $N_2$ .

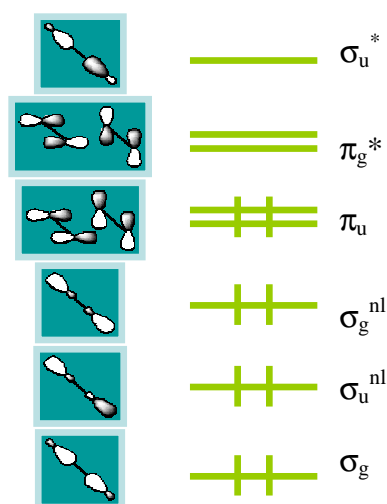


**Figure 4.** Diagramme orbitalaire obtenu en méthode DFT/BP86 pour les espèces  $[M_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$  (M= Fe, Ru, Os).

La LUMO+1; 42a est l'ensemble de [32.14% (40a)+ 19.93% (37a)+ 8.89% (38a)+ 2.79% (31a) + 2.68% (32a)+ 2.31 (39a)+ 1.20 (36a)]  $Fe(CO)_3$  + [20.34% ( $\pi_{gx}^*$ )+ 4.19% (2  $\sigma_g$ )+ 3.39 % ( $\pi_{ix}$ )]  $N_2$ .

Donc, le fragment  $Fe(CO)_3$  contribue par 69.94% et l'entité  $N_2$  par 27.92%.

Nous donnons dans la figure 5 les orbitales moléculaires (OM) du fragment  $N_2$ .



**Figure 5.** Orbitales moléculaires du fragment  $N_2$ .

Ces résultats montrent que le fragment  $Fe(CO)_3$  contribue beaucoup plus à la formation du cluster que l'entité  $N_2$ , et pour cette dernière, c'est les orbitales  $\pi_g^*(1e_g)$  non occupées qui rentrent plus dans la formation du cluster par rapport aux autres orbitales.

**\* Cluster  $[Ru_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ .**

La fragmentation faite pour l'isomère octaédrique distordu du cluster  $[Ru_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$  nous a permis de déterminer la composition des orbitales situées dans la zone des OMF.

La HOMO-1; 41a, d'énergie 0.60 eV est composée de 97.13% de  $Fe(CO)_3$  qui provient de [84.32% (38a)+ 8.24% (39a)+ 3.11% (40a)+ 1.46 (37a)] et de 2.24% de  $N_2$  qui résulte de la contribution de l'orbitale  $\pi_g^*$ .

Nous remarquons la grande contribution du fragment métallique.

La HOMO; 42a, d'énergie 1.13 eV, est constituée de 62.64% du fragment métallique  $Ru(CO)_3$  et de 31.78% de  $N_2$ .

L'ensemble de la contribution de [48.27% (40a)+ 6.86% (38a)+ 4.03% (39a) + 1.72% (37a) + 1.32% (35a)] forme les 62.64% du fragment métallique.

[29.31% ( $\pi_{gx}^*$ )+ 2.47% ( $2\sigma_g$ )] donne les 31.78% de  $N_2$ .

La LUMO; 40b d'énergie 1.23 eV, est formée de [80.17% (38a)+ 5.96% (37a)+ 1.05% (33b)]  $Ru(CO)_3$  et de [7.89% ( $\pi_{gx}^*$ ) + 1.28% ( $1\sigma_u$ )]  $N_2$ . Donc, le fragment métallique contribue avec 87.18% et l'entité  $N_2$  par 9.17%.

L'orbitale 41b d'énergie 3.08 eV représente la LUMO+1, qui est la contribution de 76.38% de  $Fe(CO)_3$  et 17.52% de  $N_2$ . Le fragment métallique provient exactement de 60.44% (40b) + 12.50% (39b) + 2.27% (38b) + 1.17% (37b). L'orbitale ( $\pi_g^*$ ) de  $N_2$  est celle qui rentre en jeu.

Ces OMF ont une grande contribution du fragment métallique par rapport à l'entité  $N_2$ .

Les orbitales moléculaires ( $\pi_g^*$ ) de  $N_2$  sont celles qui rentrent le plus dans l'interaction. Leur énergie avant interaction est de 14.57 eV. Ces orbitales non occupées sont fortement stabilisées par l'interaction avec le fragment métallique et donne le niveau 38b, 40a du cluster. Nous avons une rétro-donation vers des niveaux antiliants, ceci, implique une diminution de l'ordre de liaison donc une élongation de la liaison N-N.

Dans le diagramme du fragment métallique avant interaction, la HOMO est la 38b et la LUMO est la 39a, après interaction, ces deux niveaux sont stabilisés. Le niveau vacant 40b du fragment métallique est haut en énergie avant interaction, il est stabilisé après interaction pour donner la HOMO du cluster résultant.

#### \* Cluster $[Os_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ .

Le diagramme obtenu après la fragmentation a la même allure que celui du ruthénium et qui sont tous les deux différents que celui du fer. Les OM du fragment métallique ont une énergie plus basse que ceux de l'entité  $N_2$  et leurs énergies sont proches de celles des OM du cluster résultant. Ceci montre que le fragment métallique contribue le plus dans la formation du cluster.

Pour l'entité  $N_2$ , les orbitales ( $\pi_g^*$ ) contribuent le plus dans la formation du cluster, les ( $\pi_{gx}^*$ ) sont occupées et les ( $\pi_{gy}^*$ ) sont vacants. Nous avons une rétro-donation des orbitales métalliques vers les orbitales virtuelles ( $\pi_g^*$ ) de l'entité  $N_2$ . Cette rétro-donation est plus prononcée que dans le cas du fer.

Elle augmente du fer à l'osmium du fait de la nature plus diffuse des orbitales métalliques.

Nous présentons dans le tableau 13, les énergies et localisations sur les atomes formant le squelette de l'isomère octaédrique distordu E des clusters  $[M_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$  avec les métaux fer, ruthénium et osmium.

**Tableau 13.** Energie ( $\xi$  en eV) et localisation sur les centres métalliques et sur les azotes des OM situées dans la région HOMO-LUMO.

$[Fe_4N_2(CO)_{12}]^{2-}$ E(C <sub>2</sub> )	OM	42a	40b	41b	42b
	<b>E</b>	<b>1.136</b>	<b>1.594</b>	<b>2.818</b>	<b>3.483</b>
	<b>Occ</b>	2	2	0	0
	<b>% Fe(1)</b>	11.67	16.7	33.19	18.33
	<b>% Fe(2)</b>	0	0	0	0
	<b>% Fe(3)</b>	39.03	42.18	20.53	35.58
	<b>% Fe(4)</b>	0	0	0	0
	<b>% N(29)</b>	26.84	12.01	18.17	6.88
	<b>% N(30)</b>	0	0	0	0
	<b>% Fe</b>	<b>50.7</b>	<b>58.88</b>	<b>53.72</b>	<b>53.91</b>
	<b>% N</b>	<b>26.84</b>	<b>12.01</b>	<b>18.17</b>	<b>6.88</b>
$[Ru_4N_2(CO)_{12}]^{2-}$ E(C <sub>2</sub> )		42a	40b	41b	42b
	<b>E</b>	<b>1.127</b>	<b>1.234</b>	<b>3.079</b>	<b>3.556</b>
	<b>Occ</b>	2	2	0	0
	<b>% Ru(1)</b>	1.54	10.54	23.8	11.84
	<b>% Ru(2)</b>	0	0	0	0
	<b>% Ru(3)</b>	24.37	38.74	11.78	23.03
	<b>% Ru(4)</b>	0	0	0	0
	<b>% N(29)</b>	31.91	9.66	17.93	7.24
	<b>% N(30)</b>	0	0	0	0
	<b>% Ru</b>	<b>25.91</b>	<b>49.28</b>	<b>35.58</b>	<b>34.87</b>
	<b>% N</b>	<b>31.91</b>	<b>9.66</b>	<b>17.93</b>	<b>7.24</b>
$[Os_4N_2(CO)_{12}]^{2-}$ E(C <sub>2</sub> )		50a	48b	49b	51a
	<b>E</b>	<b>0.815</b>	<b>1.178</b>	<b>3.263</b>	<b>3.891</b>
	<b>Occ</b>	2	2	0	0
	<b>% Os(1)</b>		16.33	9.60	
	<b>% Os(2)</b>		0.00	0.0	
	<b>% Os(3)</b>		28.27	14.28	
	<b>% Os(4)</b>		0.0	0.0	
	<b>% N(29)</b>		20.03	25.07	
	<b>% N(30)</b>		0.0	0.0	
	<b>% Os</b>		<b>44.60</b>	<b>23.88</b>	
	<b>% N</b>		<b>20.03</b>	<b>25.07</b>	

D'après le tableau 13, nous remarquons que les HOMOs de l'isomère E ( $C_2$ ) du cluster  $[Fe_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$  ont une participation de 58.88% des métaux fer et de 12.01% de l'entité  $N_2$ . Dans le cas du même isomère avec le ruthénium, la HOMO est composée de 49.28% des métaux Ru et de 9.66% d'élément du groupe principal et avec le composé contenant Os, cette orbitale est formée de 44.6% d'osmium et 20.03% de  $N_2$ .

Nous constatons que cette occupation des orbitales les plus hautes occupées diminue en passant du fer à l'osmium.

La composition de ces OM reste localisée sur les métaux formant le squelette du cluster, de ce fait, les orbitales les plus hautes occupées ont un caractère métallique.

Pour le composé avec le métal Fe, ces OM restent légèrement métalliques par rapport aux clusters avec les métaux Ru et Os.

### III.7- Etude comparative des différentes séries étudiées.

#### III.7.a- Etude récapitulative de la première série.

De manière globale, l'étude théorique en méthode DFT/BP86, de la première série des composés  $[M_4(CO)_{12}E_2]^{2-}$  avec E= CH, N, P et  $M_4(CO)_{12}E_2$  avec E= NH, PH, S, et en prenant le métal fer, nous a permis de conclure que:

Le même ordre de stabilité:  $E > D > A > C > B$  a été trouvé pour les deux clusters  $[Fe_4(CO)_{12}(CH)_2]^{2-}$ ,  $[Fe_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ , où l'isomère octaédrique distordu E de symétrie  $C_2$  est le plus stable. L'isomère *nido* B de symétrie  $C_{2v}$  est trouvé le moins stable. Cela est peut être expliqué par la taille des deux atomes du carbone et de l'azote qui est très proche. Le rayon atomique du carbone égal à 0.91 Å et celui de l'azote est égal à 0.92 Å.

L'isomère E est le plus stable également dans le cas de  $Fe_4(CO)_{12}N_2H_2$ . L'isomère le moins stable est celui qui a un arrangement *nido* de type C de symétrie  $C_{2v}$ .

Un ordre différent de stabilité est trouvé dans le cas de E= P, PH et S. L'isomère octaédrique *closo* A de symétrie  $C_{4h}$  est trouvé le plus stable parmi les autres. Dans le cas de E= PH, S, c'est la structure E qui est la moins stable, par contre, pour E= P, l'isomère *nido* B de symétrie  $C_{2v}$  est le moins préféré, Notons qu'une faible différence énergétique est relevée entre les deux arrangements de type B et E. Ce qui nous mène à constater que les deux formes isomériques peuvent exister.

### III.7.b- Etude récapitulative de la deuxième série.

De façon générale, l'étude théorique en méthode DFT avec la version BP86, de la deuxième série des composés de cœur  $Ru_4E_2$ , donne un ordre de stabilité similaire avec les éléments CH et N:  $E > D > B > A > C$ . L'arrangement E est le plus favorisé. En prenant les éléments E= NH, P, PH et S, l'ordre de stabilité change. C'est l'isomère B qui devient le plus stable par rapport aux autres. L'arrangement structural de type C n'existe pas dans le cas des éléments NH, PH et S. Avec ces éléments aussi, la structure D ne correspond pas à un minimum énergétique.

### III.7.c- Etude récapitulative de la troisième série.

L'étude théorique menée sur les clusters de la troisième série pour les clusters avec le métal osmium montre que le même ordre de stabilité est trouvé pour les deux éléments CH et N. En effet, l'isomère octaédrique distordu E est le plus stable. Cet ordre de stabilité change, en prenant les éléments NH, P, PH et S. En effet, la structure B devient la plus favorisée, et possède des écarts HOMO/LUMO significatifs. Dans le cas de E= NH et PH, la différence énergétique entre les isomères B et E reste faible. Nous pouvons constater que les deux structures peuvent être isolées.

### III.7.d- Etude récapitulative de toutes les séries.

De manière générale, notre étude théorique sur la série des clusters de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES (M= Fe, Ru, Os; E= CH, N, NH, P, PH et S), nous a permis de conclure que: Dans le cas de E= CH, N, et avec les trois métaux Fe, Ru et Os, le même ordre de stabilité est trouvé. En effet, c'est l'isomère E qui est le plus stable. Ce qui est en bon accord avec les données expérimentales. Les clusters  $Ru_4(CO)_{12}(N_2R_2)$  (R= Et [12], Me [13]) ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Il est intéressant de noter que le deuxième isomère stable est la structure D, quelque soit avec E= CH ou E= N. Expérimentalement, les clusters  $Cp_2Ni_2Fe_2(CO)_6(C_2Ph_2)$  [10] et  $Cp_2Ni_2Fe_2(CO)_6(\mu_4, \eta^2-C_2H_2)$  [11], à 8 PES, adoptent cet arrangement structural. La même tendance de stabilité est trouvée pour les deux éléments N et C. Cela peut être expliqué par la taille des deux atomes de carbone et de l'azote qui est très proche. Le rayon atomique du carbone est égal à 0.91 Å et celui de l'azote est égal à 0.92 Å. L'isomère favorisé est celui dans lequel ces deux éléments du groupe principal sont liés.

Dans le cas de  $E = N$ , et avec les trois métaux pris, pour les trois structures *closo* A de hautes énergies, nous notons de faibles écarts HOMO/LUMO qui peuvent être attribués aux petits contacts N-N de la cage cluster. Les distances N-N correspondantes sont 1.36 Å ( $M = Fe$ ), 1.33 Å ( $M = Ru$ ) et 1.49 Å ( $M = Os$ ). Une telle architecture est également favorisée pour un compte de 6 PES [51].

Dans le cas de  $E = NH$  et avec le métal fer, l'étude que nous avons effectuée a donné un ordre de stabilité similaire à celui obtenu avec les éléments  $E = CH, N$ . Pour ce même élément, en remplaçant le métal fer par ruthénium ou osmium, nous obtenons un ordre de stabilité différent. L'isomère B est le plus stable. Un modèle à base de ruthénium est disponible, la structure expérimentale  $Ru_4(CO)_{10}(\mu-C_2Ph_2)(\mu_3-NPh)_2$  [9] est obtenue par diffraction des rayons X. C'est le modèle unique existant à notre connaissance avec les ligands E appartenant à la deuxième période. En fait, cet isomère est très haut en énergie, avec  $E = CH, N$  et  $M = Fe$ . Toutefois, une légère différence d'énergie est observée entre les deux isomères B et E des structures  $Ru_4(CO)_{12}N_2H_2$  et  $Os_4(CO)_{12}N_2H_2$ . Ces faibles différences d'énergie peuvent être considérées comme une estimation de l'erreur associée à notre niveau de théorie et de modélisation. Nous constatons que ces deux structures peuvent être isolées. Des modèles expérimentaux avec cette forme E à base de ruthénium et NR sont cités auparavant [12,13]. Une autre caractéristique est signalée pour  $E = NH$ , est que l'isomère *nido* C ne présente pas un minimum d'énergie avec  $M = Ru, Os$ . En effet, l'optimisation de cette dernière mène à une structure octaédrique *closo*, de type A, avec une très haute énergie, en raison de l'orientation défavorable des ligands carbonyles.

Passant au cas où E appartient à la troisième période. Deux résultats généraux sont mis en évidence:

Le premier concerne la structure de type *nido* C. Cette structure qui est différente de la structure *closo* A qui ne se trouve que pour  $E = P$ , et dans ce cas particulier, nous signalons une formation d'une liaison inattendue entre les deux éléments de phosphore, cela est dû à la petite distance entre les éléments du phosphore (tableau 10). Un cas similaire à celui trouvé avec  $[M_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$  et  $[M_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$ , ( $M = Fe, Ru, Os$ ). Une telle structure peut donc aussi être décrite comme un tétraèdre biponté plutôt qu'un arrangement *nido* régulier.

Dans le cas de  $E = PH$  et S, et avec les trois métaux, la structure *nido* C ne correspond pas à un minimum énergétique. Son optimisation conduit à une nouvelle géométrie avec la même architecture que la structure *closo* A avec une orientation défavorable des carbonyles.

Dans cette structure résultante, une liaison se forme entre les deux atomes de métal qui n'étaient pas liés, conduisant ainsi à la formation d'un carré entre les quatre métaux.

Le deuxième résultat concerne la structure *nido* D. L'optimisation de cette structure D conduit à une autre structure D', dérivant de la première avec la rupture de la liaison E-E (E=S) ou l'affaiblissement de cette dernière d'une manière significative (E = P, PH) (Figures 1 et 2). Cette structure peut être vue comme deux papillons qui partagent leur entités  $M_2E_2$ , et satisfaisant la règle des 18 électrons. Elle est relativement faible en énergie dans le cas de E= P.

Dans le cas de E= P, PH et S, et avec les trois métaux, nous obtenons un ordre différent de stabilité. Nous expliquons ce résultat, par le fait que les éléments P, PH et S sont de taille plus grande par rapport à CH et N. L'allongement des liaisons M-E de l'octaèdre distordu où chaque atome d'élément du groupe principal est lié seulement à deux atomes métalliques, ouvre l'angle papillon de telle sorte quand passe vers les structures A ou B. En effet, dans le cas de E= P, PH, S et M= Fe, la structure octaédrique *closo* A est la plus stable. Ce résultat est en bon accord avec toutes les structures connues expérimentalement telles que:  $Fe_4(CO)_{12}(\mu_4-PR)_2$  [1],  $Fe_2Co_2(CO)_{11}(\mu_4-PMe)_2$  [1] et  $Fe_4(CO)_{11}(POMe_3)(\mu_4-PTol)_2$  [2] et avec les précédents calculs semi-empiriques qui ont soulignés que la structure riche en électrons de type A est favorisée pour le Fe et les métaux de plus grande électronégativité. Par contre, pour des métaux plus électropositifs, comme Ru et Os, la structure régulière *nido* B est préférée [23,24]. Ceci a été prouvé par nos résultats. Ainsi, avec les mêmes éléments E= P, PH, S, en prenant comme métal M= Ru, Os, un ordre de stabilité différent que celui obtenu dans le cas du métal fer. Le fer se comporte différemment de Ru et Os. L'isomère *nido* B est le plus stable. Ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Trois clusters à base d'osmium ont été caractérisés par les rayons X,  $Os_4(CO)_{12}(\mu_3-S)_2$  [6],  $Os_4(CO)_{12}(\mu_3-Se)_2$  [6], et  $Os_4(CO)_{11}(L)(\mu_3-S)_2$  (L=  $PMe_2Ph$ ,  $CNBU^t$ ) [7].

Dans le cas de E= P, PH, nous obtenons le même ordre de stabilité des isomères dans le cas du cluster  $[M_4(CO)_{12}P_2]^{2-}$ , que dans le cas du cluster neutre  $M_4(CO)_{12}P_2H_2$ , avec M= Fe, Ru et Os. En effet, L'isomère A est le plus stable avec le métal fer, et avec les deux métaux ruthénium et osmium, c'est l'isomère B, qui est le plus stable. Donc, nous pouvons conclure que l'ajout de deux protons dans le cas du phosphore n'influe pas sur l'ordre de stabilité.

Dans le cas de  $E = PH$  et  $M = Ru, Os$ , Les deux structures *nido D* et *arachno E* semblent être très proches en énergies par rapport à l'isomère le plus stable B.  $M = Fe, E = S$ , l'isomère *nido B* est très proche en énergie par rapport à l'isomère *closo A*. Toutefois, nous ne disposons pas de structures expérimentales de référence.

## DEUXIEME PARTIE

**Etude théorique de la stabilité de clusters mixtes de  
cœur  $M_4E_2$  à base de cobalt**

---

### IV.1- Introduction.

Un grand nombre de structures de cœur  $Co_4E_2$  a été caractérisé, ceux possédant 8 PES ont été sélectionnés (tableau 1) [3-5], Nous avons constitué notre première série, en remplaçant le métal par le cobalt, en maintenant le nombre de ligands carbonyles à douze et le nombre de paires d'électrons de squelette à huit. Bien que cette substitution conduise à des charges positives irréalistes, elle permet facilement d'évaluer l'effet de la substitution électro-négative du métal sur les modèles dodécacarbonyles.

La deuxième série est constituée du métal cobalt, en maintenant le nombre de ligands à dix et le nombre de paires d'électrons de squelette à huit.

Les énergies relatives et les écarts HOMO/LUMO de tous les isomères calculés des composés étudiés, sont donnés dans le tableau 14.

### IV.2- Présentation des séries de composés à base de cobalt.

**IV.2.1- Première série:** Clusters dodécacarbonyles de formule dodécacarbonyles  $[Co_4(CO)_{12}E_2]^{2+}$  avec  $E = CH, N, P$  et de formule et  $[Co_4(CO)_{12}E_2]^{4+}$  avec  $E = NH, PH$  et  $S$ .

#### a. Description des structures.

Chaque composé présente quatre isomères de squelette possibles A, B, D ou D' et E. Tous les composés optimisés en méthode DFT/BP86 présentent une symétrie bien déterminée.

Les structures *closo* A sont trouvées de symétrie  $C_{4h}$ , les autres structures *nido* B et D sont de symétrie  $C_{2v}$  et la structure *arachno* E est de symétrie  $C_2$ .

La structure *arachno* D' est de symétrie  $C_{2v}$ .

Chaque isomère possède douze carbonyles où chaque métal de cobalt est lié à trois carbonyles formant l'entité  $Co(CO)_3$ .

Dans la structure *closo* A, les quatre atomes de Co forment un carré métallique ponté par deux éléments du groupe principal.

La géométrie B correspond à un arrangement octaédrique avec la rupture d'une liaison E-E dans la base du cluster.

La géométrie D est une structure *nido* avec l'ouverture d'une liaison Co-Co dans la base du cluster qui est formée de deux métaux de Co et deux éléments du groupe principal liés.

**Tableau 14.** Résultats énergétiques DFT globaux des isomères des clusters de formule  $[Co_4(CO)_{12}E_2]^q$  ( $q = +2$ : E = CH, N, P;  $q = +4$ : E = NH, PH, S) et  $[Co_4(CO)_{10}E_2]^q$  ( $q = +2$ : E = CH, N, P;  $q = 0$ : E = NH, PH, S).

Cluster et symétrie			$[Co_4(CO)_{12}E_2]^q$		$[Co_4(CO)_{10}E_2]^q$		
			Energie relative (kcal/mol)	Ecart HOMO/LUMO (eV)		Energie relative (kcal/mol)	Ecart HOMO/LUMO (eV)
CH	A	$C_{4h}$	21.3	1.20	$D_{2h}$	19.8	0.43
	B	$C_{2v}$	33.0	0.63	$C_2$	74.7	0.88
	D	$C_{2v}$	4.1	0.94	$C_2$	52.4	0.55
	E	$C_2$	0.0	0.99	$C_2$	0.0	0.98
N	A	$C_{4h}$	36.6	1.10	$D_{2h}$	12.3	0.47
	B	$C_{2v}$	56.9	0.57	$C_2$	45.9	0.81
	D	$C_{2v}$	29.9	0.36	$C_2$	71.7	0.70
	E	$C_{2v}$	0.0	0.96	$C_2$	0.0	0.91
NH	A	$C_{4h}$	11.8	0.43	$D_{2h}$	10.1	0.52
	B	$C_{2v}$	7.14	0.88	$C_2$	7.1	0.54
	D	$C_{2v}$	37.6	0.87	$C_2$	47.6	0.39
	E	$C_2$	0.0	0.98	$C_2$	0.0	1.29
P	A	$C_{4h}$	0.0	1.12	$D_{2h}$	0.0	1.43
	B	$C_{2v}$	27.8	0.58	$C_2$	47.0	0.61
	D'	$C_{2v}$	15.9	1.34	$C_2$	77.7	0.50
	E	$C_2$	21.9	0.54	$C_2$	27.0	0.86
PH	A	$C_{4h}$	0.0	1.02	$D_{2h}$	0.0	1.57
	B	$C_{2v}$	10.8	0.60	$C_2$	31.7	1.23
	D'	$C_{2v}$	10.2	1.23	$C_2$	30.8	0.90
	E	$C_2$	15.7	0.90	$C_2$	40.1	0.94
S	A	$C_{4h}$	0.0	0.89	$D_{2h}$	0.0	1.24
	B	$C_{2v}$	11.7	0.84	$C_2$	15.7	1.23
	D'	$C_{2v}$	14.7	0.84	$C_2$	31.8	1.07
	E	$C_2$	13.6	0.78	$C_2$	76.9	0.49

Dans la structure *arachno* D', la base est formée de deux atomes de cobalt et deux éléments du groupe principal non liés. Cette structure provient de la structure D, avec la rupture de la liaison E-E.

La structure E est une structure *arachno*, qui correspond à une géométrie octaédrique distordue, dans laquelle chaque atome E fait seulement deux liaisons Co-E et les quatre atomes de cobalt forment un papillon.

Une tendance commune pour tous les ligands E pris, c'est que l'isomère C ne présente pas un minimum énergétique. Les différentes optimisations conduisent soit à une structure de type A ou à un haut minimum d'énergie bloqué entre les structures C et A, à cause de l'orientation défavorable des carbonyles.

Nous donnons les structures optimisées pour les clusters de squelette  $Co_4E_2$  à douze carbonyles, dans la figure 6. Elles ont la même allure que celles à base de Fe, Ru et Os.

### **b- Géométries optimisées.**

#### **\* Cluster $[Co_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2+}$ .**

Dans le cas de ce cluster  $[Co_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2+}$ , les résultats énergétiques rassemblés dans le tableau 14, indiquent que l'isomère E est le plus stable. L'isomère D est le deuxième isomère stable. Il se trouve à seulement 4 kcal/mol au-dessus du minimum global E. Ce résultat suggère que les deux formes isomériques peuvent être isolées.

Les arrangements structuraux A et B sont, respectivement, le troisième et le quatrième isomère stable après l'isomère E. Les différences énergétiques notées sont de 21.3 kcal/mol entre E et A, et de 33 kcal/mol entre E et B.

Les écarts HOMO/LUMO relevés pour les structures E, D et A sont pratiquement de la même grandeur. L'isomère B trouvé le moins stable présente le plus faible écart HOMO/LUMO.

Toutes les fréquences des modes normaux de vibration calculées pour les quatre isomères pris sont réelles ce qui confirme que ces structures correspondent à des états stationnaires.

A notre connaissance, aucune de ces structures n'a été décrite théoriquement ou expérimentalement.

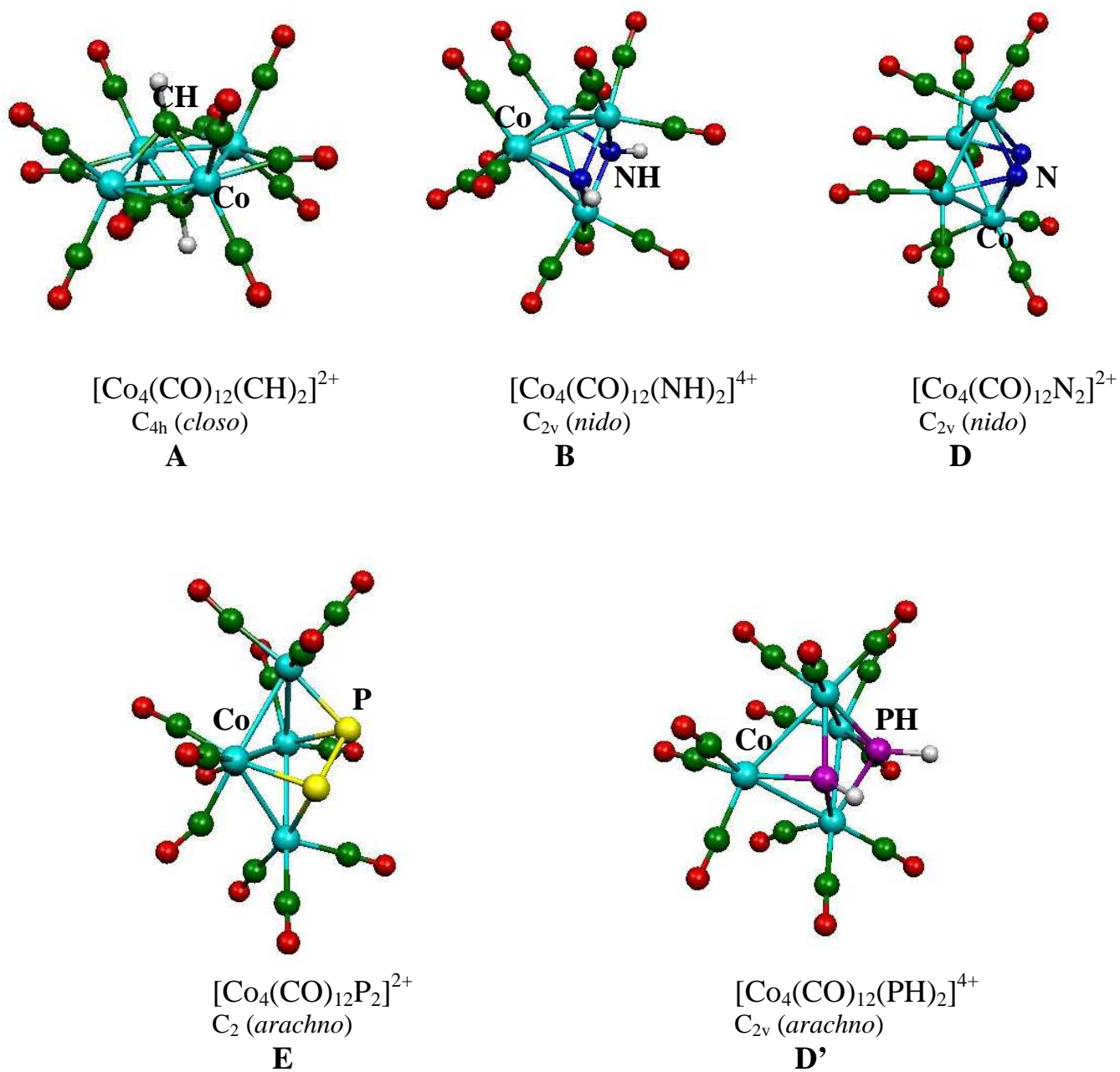


Figure 6. Structures optimisées des clusters dodécacarbonyles de cœur  $Co_4E_2$  à 8 PES.

**\* Cluster  $[Co_4(CO)_{12}N_2]^{2+}$ .**

L'examen du tableau 14 montre que pour ce composé étudié, le même ordre de stabilité des isomères que dans le cas du cluster  $[Co_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2+}$  est trouvé.

En effet, l'isomère E reste le plus préféré mais de manière beaucoup plus marquée. La différence énergétique entre le deuxième arrangement stable D et E est de 29.9 kcal/mol.

L'isomère E est plus stable aussi que l'isomère A de 36.6 kcal/mol. L'isomère B est l'isomère le moins stable parmi les autres structures considérées. L'énergie relevée est de 56.9 kcal/mol. Les isomères B et D présentent de faibles écarts HOMO/LUMO par rapport aux isomères E et D.

Même pour ce cluster, aucune structure n'est connue à ce jour.

Par l'intermédiaire du calcul des fréquences des modes normaux de vibration, nous signalons l'existence d'une petite fréquence imaginaire dont la valeur est  $5i \text{ cm}^{-1}$ , qui reste faible dans la précision du calcul. Donc, toutes les structures optimisées de ce composé correspondent à des états stationnaires.

**\* Cluster  $[Co_4(CO)_{12}N_2H_2]^{4+}$ .**

L'étude de ce cluster à base de cobalt et de NH a mené à un ordre de stabilité similaire à celui trouvé pour les clusters  $[Co_4(CO)_{12}N_2]^{2+}$  et  $[Co_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2+}$ . En effet, c'est l'isomère E qui est le plus stable.

La géométrie B est stabilisée de 7.14 kcal/mol par rapport à la géométrie E. La structure E est plus stable que la structure A de 11.8 kcal/mol. L'isomère D est moins favorisé par rapport à l'isomère E de 37.6 kcal/mol.

L'écart HOMO/LUMO varie de 0.87 à 0.98 eV, pour les trois arrangements E, D et B. Il vaut 0.43 eV dans le cas de l'isomère A.

Les fréquences des modes normaux de vibrations obtenues pour les isomères stables A, B, D et E sont toutes réelles. Les structures adoptées pour ces isomères correspondent à des états stationnaires.

**\* Cluster  $[Co_4(CO)_{12}P_2]^{2+}$ .**

A partir du tableau 14, les résultats obtenus montrent que dans le cas de ce cluster, un différent ordre de stabilité des isomères est trouvé, que celui des deux clusters

$[Co_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2+}$ ,  $[Co_4(CO)_{12}N_2]^{2+}$  et  $[Co_4(CO)_{12}N_2H_2]^{4+}$ . En effet, c'est l'isomère *closo* A qui est le plus favorisé.

L'optimisation de la structure D conduit à une structure D'. L'isomère A est stabilisé de 15.9 kcal/mol par rapport à l'isomère D'. Les écarts HOMO/LUMO relevés pour les deux structures A et E sont significatifs, ils sont de 1.12 eV pour l'arrangement A et de 1.34 eV pour l'isomère D'. Les structures E et B sont moins stables que l'isomère A de 21.9 kcal/mol et de 27.8 kcal/mol, respectivement. Les écarts HOMO/LUMO de ces deux formes sont du même ordre de grandeur.

Tous les isomères de ce cluster sont des états stationnaires. Ils ont été entièrement caractérisés par l'intermédiaire de calcul analytique de fréquence.

A notre connaissance, pour ce cluster aussi, aucune structure n'a été obtenue par diffraction des rayons X.

#### \* Cluster $[Co_4(CO)_{12}P_2H_2]^{4+}$ .

Nos résultats indiquent que la structure la plus stable trouvée pour le composé  $[Co_4(CO)_{12}P_2H_2]^{4+}$  est la structure octaédrique *closo* A. Même résultat trouvé pour le cluster avec E= P étudié auparavant. L'écart HOMO/LUMO calculé pour la forme A vaut 1.02 eV.

L'optimisation de la forme D mène à la forme D'. Les structures D' et B sont les plus stables après l'isomère A, avec une différence énergétique similaire. Notons un écart énergétique de 10.2 kcal/mol entre D' et A et de 10.8 kcal/mol entre B et A. La structure E est la moins stable. 15.7 kcal/mol est la valeur d'énergie relative à l'isomère A relevée. Les écarts HOMO/LUMO des arrangements B, D' et E valent entre 0.60 eV et 1.23 eV.

Dans la littérature, nous ne trouvons pas de composés modèle avec un squelette à base de cobalt et de phosphore.

Le calcul de fréquences des modes normaux de vibration pour tous les isomères de ce cluster étudié, nous a permis de confirmer qu'on est en présence d'un état stationnaire. Toutes les fréquences obtenues sont réelles.

#### \* Cluster $[Co_4(CO)_{12}S_2]^{4+}$ .

La comparaison entre les isomères de ce cluster dont le squelette est constitué des atomes de cobalt et de soufre, montre que l'arrangement *closo* A est le plus préféré. Le même résultat est trouvé pour les clusters ayant comme élément du groupe principal E= P et PH.

Les arrangements structuraux B et E sont moins favorisés de 11.7 et de 13.6 (kcal/mol). L'énergie relative de l'isomère D' étant la plus haute, et vaut 14.7 kcal/mol. Son écart HOMO/LUMO est du même ordre de grandeur que celui des autres isomères B, D' et E. Comme dans le cas de E= P, PH, la structure D' résulte de l'optimisation de la structure D. Aucune de nos formes de ce cluster n'a été décrite dans la bibliographie. Tous les isomères étudiés correspondent à des états stationnaires. Ceci a été confirmé par le calcul de fréquences des modes normaux de vibration.

**IV.2.2- Deuxième série:** Clusters de formule  $[Co_4(CO)_{10}E_2]^{2-}$  avec E = CH, N, P et de formule  $Co_4(CO)_{12}E_2$  avec E = NH, PH, S.

**a. Description des structures.**

Chaque cluster étudié présente aussi quatre isomères de squelettes notés A, B, D ou D' et E.

Le cluster *closo* A est de symétrie  $D_{2h}$ , toutes les autres structures B, D ou D' et E sont de symétrie  $C_2$ .

La structure A est de géométrie *closo* dont le squelette est constitué de quatre atomes de cobalt, et deux éléments du groupe principal de part et d'autre de la base métallique. Deux ligands carbonyles pontent la base où chacun est partagé par deux métaux de cobalt.

Les structures B et D correspondent à des architectures *nido* avec l'ouverture d'une liaison E-E et M-M dans la base du cluster, respectivement.

La structure D' découle de la structure D avec l'ouverture de la liaison E-E.

Dans les structures B, D et D', deux arêtes métalliques sont pontées par deux carbonyles.

La structure C ne présente pas de minimum énergétique.

L'arrangement E dérivant d'un arrangement octaédrique *closo* dans lequel la base du cluster est constitué de deux atomes de cobalt et de deux éléments du groupe principal liés, en cassant deux liaisons M-E, possède une structure *arachno* qui correspond à un octaèdre distordu, où chaque atome E est lié seulement à deux atomes métalliques et les quatre métaux forment un papillon. Les deux ailes du papillon sont pontées par un groupement CO.

La figure 7 donne quelques structures optimisées des clusters à base de cobalt à dix carbonyles.

**b- Géométries optimisées.****\* Cluster  $[Co_4(CO)_{10}C_2H_2]^{2-}$ .**

L'analyse des résultats trouvés pour le cluster hypothétique  $[Co_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$ , montre que l'isomère E est le plus stable. L'écart HOMO/LUMO correspondant est de 0.98 kcal/mol. Ce dernier est suivi par la structure octaédrique A, avec une différence énergétique de 19.8 kcal/mol par rapport à la structure E.

Les structures B et D sont beaucoup moins favorisées que l'isomère E. La différence d'énergie entre D et E est de 52.4 kcal/mol, et elle est de 74.7 kcal/mol entre B et E, respectivement.

Les plus grands écarts HOMO/LUMO sont observés pour les structures E, D et A, alors que le plus faible est celui de la structure B.

Toutes les fréquences sont réelles avec l'existence de quelques fréquences imaginaires, qui valent  $4i$  et  $2i$  ( $cm^{-1}$ ), dans le cas de l'isomère B, qui restent faibles au niveau du calcul considéré. Les quatre isomères étudiés correspondent à des états stationnaires.

**\* Cluster  $[Co_4(CO)_{10}N_2]^{2-}$ .**

L'analyse du tableau 14 qui regroupe les grandeurs énergétiques, montre que l'isomère E est plus stable par comparaison aux autres isomères. Il présente aussi le plus grand écart HOMO/LUMO parmi les autres structures, qui est de 0.91 eV. Les structures B et D restent beaucoup moins stables que la forme E, comme dans le cas du cluster à base de cobalt et d'azote. Les énergies relatives à l'isomère E valent 45.9 kcal/mol pour l'isomère B et 71.7 kcal/mol pour l'isomère D.

La structure E est plus stable que la structure A de 12.3 kcal/mol.

Une telle structure dont le squelette est formé d'atomes de cobalt et de N n'a jamais été décrite expérimentalement, ni théoriquement.

Le calcul de fréquences des modes normaux de vibration a confirmé que les quatre isomères correspondent à des états stationnaires. Toutes les fréquences sont réelles avec l'existence de quelques valeurs imaginaires, dans le cas de l'isomère D, dont les valeurs sont de  $5i$  et  $4i$  ( $cm^{-1}$ ), qui restent faibles au niveau du calcul considéré.

**\* Cluster  $Co_4(CO)_{10}N_2H_2$ .**

Pour ce composé, nous obtenons le même ordre de stabilité des isomères dans le cas des clusters  $[Co_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2-}$  et  $[Co_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$ . En effet, l'isomère E reste le plus stable parmi les autres isomères. Il possède un important écart HOMO/LUMO, dont la valeur est de 1.29 eV.

L'isomère E est plus stable que l'isomère A de 10.1 kcal/mol et de l'isomère B de 7.1 kcal/mol. Les écarts HOMO/LUMO des deux formes isomériques A et B sont presque similaires. L'arrangement structural D est le moins stable. Nous relevons une différence énergétique de 47.6 kcal/mol. Il possède également un faible écart HOMO/LUMO.

Même pour ce cluster, aucune structure n'est connue à ce jour.

Le calcul de fréquences des modes normaux de vibration pour tous les isomères de ce cluster étudié, nous a permis de confirmer qu'on est en présence d'un minimum d'énergie. Toutes les fréquences obtenues sont réelles.

**\* Cluster  $[Co_4(CO)_{10}P_2]^{2-}$ .**

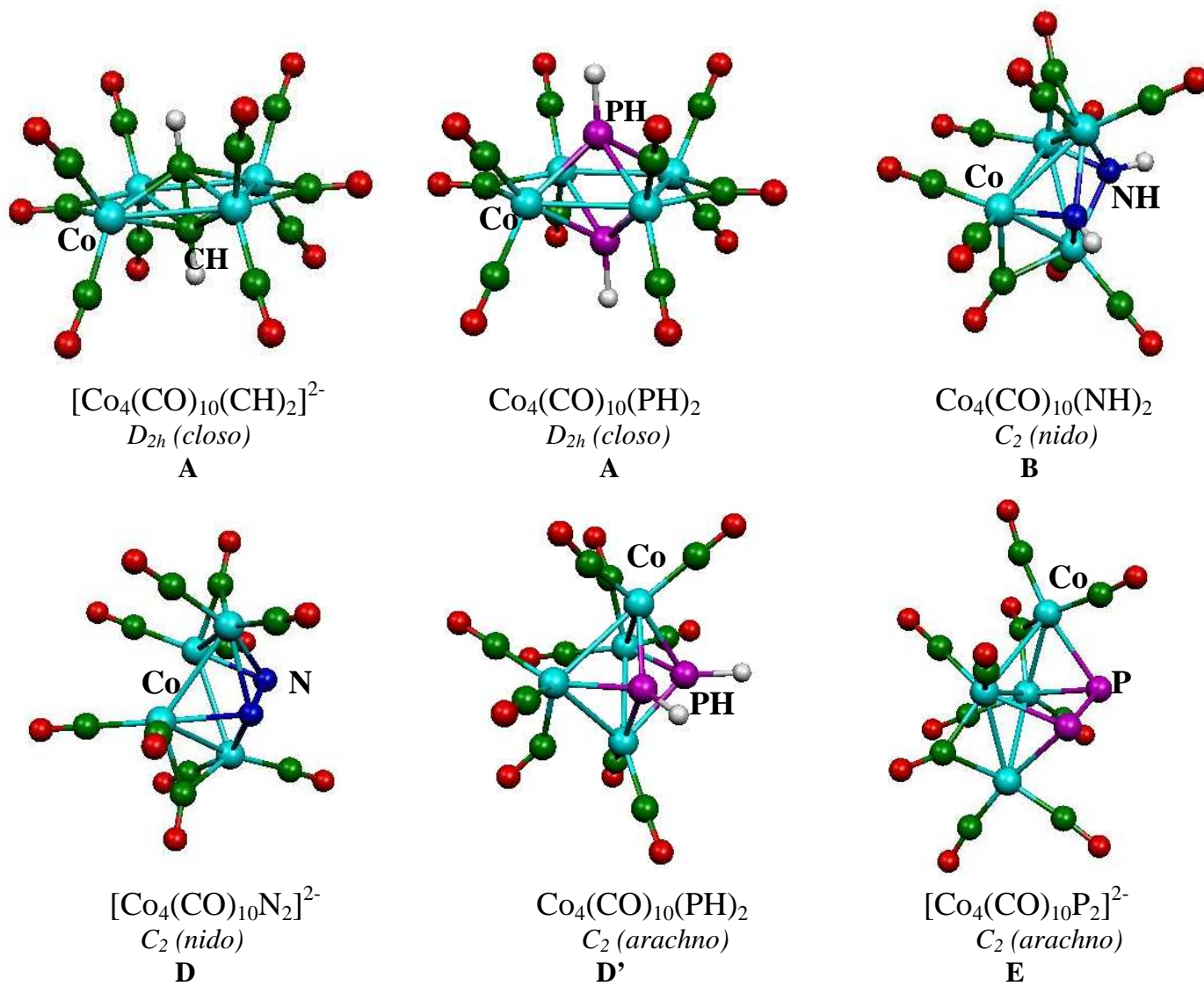
La considération des résultats énergétiques indique un autre ordre de stabilité pour les quatre isomères, par rapport aux clusters étudiés précédemment. C'est en fait, la structure *closo* A qui est devenue la plus stable avec un important écart HOMO/LUMO. 1.43 eV est la valeur relevée. Cette structure est stabilisée de 27 kcal/mol par rapport à la structure E.

Les différences énergétiques entre les structures A et B, d'une part et entre A et D' d'autre part sont, respectivement, égales à 47 kcal/mol et 77.7 kcal/mol. Nos calculs montrent que ce composé n'existe pas sous la forme D. En effet, l'optimisation de la géométrie D a abouti à la nouvelle structure D' qui découle de la structure D, en ouvrant la liaison E-E.

Les écarts HOMO/LUMO trouvés pour les arrangements B, D' et E sont compris entre 0.50 et 0.86 (eV).

Même pour ce cluster à base de cobalt et de phosphore, jusqu'à présent, aucune de nos formes isomériques stables n'a été observé expérimentalement.

Le calcul des fréquences de modes normaux de vibration pour tous les isomères de ce cluster étudié, nous a permis de confirmer que toutes ces structures optimisées correspondent à des états stationnaires.



**Figure 7.** Structures optimisées des clusters décacarbonyles de cœur  $Co_4E_2$  à 8 PES.

**\* Cluster  $Co_4(CO)_{10}P_2H_2$ .**

Les calculs menés sur les isomères de ce cluster indiquent que l'isomère *closo* A est le plus stable parmi les structures optimisées. Même résultat trouvé pour le cluster avec E= P étudié auparavant. Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par diffraction des rayons X. La structure  $Co_4(CO)_{10}(\mu_4-PPh)_2$  a été publiée par Dahl et Collaborateurs [4]. Un grand écart HOMO/LUMO a été relevé pour la structure A, qui est de 1.57 eV.

Ce composé ne présente pas, aussi, un minimum énergétique avec l'arrangement D. En effet, dans la structure D, au cours de l'optimisation, les deux PH s'éloignent, la liaison s'ouvre conduisant ainsi à la structure D'.

Les structures D' et B sont proches en énergie. Nous signalons une différence de 30.8 kcal/mol entre D' et A, d'une part et de 31.7 kcal/mol entre B et A d'autre part. Alors que l'écart HOMO/LUMO relevé pour la forme B est plus important que celui de la forme D'. Il vaut 1.23 eV pour l'isomère B et 0.90 eV pour l'isomère D'.

La structure E étant la plus haute en énergie, avec une énergie relative à E de 40.1 kcal/mol. Tous les isomères de ce cluster sont des états stationnaires. Ils ont été entièrement caractérisés par l'intermédiaire de calcul analytique de fréquence.

**\* Cluster  $Co_4(CO)_{10}S_2$ .**

L'étude théorique de ce cluster dont le cœur est formé de quatre atomes de cobalt et deux éléments du soufre, a donné lieu à quatre isomères de squelettes stables.

Comme dans le cas des clusters à base de cobalt et E= P et PH, l'isomère A est trouvé le plus stable parmi les clusters considérés. Il présente aussi un écart HOMO/LUMO significatif, qui est de 1.24 eV.

Ceci est en parfait accord avec les données expérimentales trouvées. Le même cluster à base de cobalt et de soufre  $Co_4(CO)_{10}(\mu_4-S)_2$  a été synthétisé et caractérisé par Dahl et Collaborateurs [3].

Ce cluster aussi ne contient pas une forme isomérique D, l'optimisation mène à la structure D'. Nos résultats indiquent que les autres isomères B et D' sont moins stables que l'isomère A de 15.7 kcal/mol et de 31.8 kcal/mol, respectivement.

L'isomère E reste le plus faible avec une différence d'énergie 76.9 kcal/mol. Le gap HOMO/LUMO demeure le plus faible aussi.

Les calculs des fréquences des modes normaux de vibration pour les isomères stables, n'ont conduit à aucune fréquence imaginaire. Ce qui confirme la stabilité de ces clusters.

Le spectre IR du cluster  $Co_4(CO)_{10}S_2$  sous la forme de l'isomère le plus stable A, montre quatre bandes dans le domaine de l'élongation du carbonyle, les valeurs de ces fréquences sont:  $1899\text{ cm}^{-1}$ ,  $2025\text{ cm}^{-1}$ ,  $2040\text{ cm}^{-1}$ ,  $2049\text{ cm}^{-1}$  [3]. Nos fréquences théoriques obtenues en méthode DFT/BP86 (tableau 15) sont proches de ces valeurs expérimentales et qui sont respectivement:  $1888\text{ cm}^{-1}$ ,  $2024\text{ cm}^{-1}$ ,  $2041\text{ cm}^{-1}$ ,  $2048\text{ cm}^{-1}$ .

**Tableau 15.** Fréquences des modes normaux de vibration de l'isomère A ( $D_{2h}$ ) du cluster  $Co_4(CO)_{10}S_2$  calculées en méthode DFT/BP86.

FREQ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Isomère A ( $D_{2h}$ )													
	58	63	72	73	75	84	119	121	135	160	177	190	203	230
231	242	244	289	290	318	332	338	343	345	349	350	351	353	355
356	379	381	385	387	388	397	400	414	416	417	422	438	441	442
464	465	472	473	505	510	611	719	825	980	1200	1700	1888	1977	1978
1980	1988	1995	1998	2001	2012	2020	2024	2030	2041	2048	2053	2056		

#### IV.2.3- Les paramètres structuraux.

Les paramètres structuraux ont été calculés pour chaque isomère des deux séries des clusters étudiés. Dans les tableaux 16-19, nous donnons les paramètres structuraux calculés pour les isomères des clusters de cœur  $Co_4E_2$  à 8 PES à dix et douze carbonyles.

Nous donnons dans le tableau 16 ceux obtenus pour l'isomère *closo* A.

L'examen des résultats du tableau 16, montre que pour le cluster  $Co_4(CO)_{12}P_2H_2$ , les distances moyennes Co-Co ( $2.692\text{ \AA}$ ), Co-PH ( $2.296\text{ \AA}$ ) et HP-PH ( $2.562\text{ \AA}$ ), déterminés par nos calculs, sont conformes avec les valeurs expérimentales de  $Co_4(Co)_{10}(\mu_4\text{-PPh})_2$  [4] dont la distance moyenne Co-Co est égale à  $2.608\text{ \AA}$ , la distance moyenne Co-PH vaut  $2.244\text{ \AA}$  et la distance HP-PH est égale à  $2.544\text{ \AA}$ . Cependant, nous remarquons une légère surestimation de  $0.08\text{ \AA}$  pour les distances Co-Co, de  $0.05\text{ \AA}$  pour Co-PH et de  $0.02\text{ \AA}$  pour HP-PH.

Cette différence est très faible vu à la précision du calcul. Ceci peut être attribué à la méthode BP86 qui surestime un peu les longueurs de liaisons, ainsi qu'aux interactions intermoléculaires à l'état solide.

Concernant le cluster  $Co_4(CO)_{10}S_2$ , Les distances interatomiques obtenues par nos calculs, sont en accord avec celles expérimentales du même cluster caractérisé par les rayons X.

**Tableau 16.** Principales distances (Å) optimisées en méthode DFT/BP86 des isomères *closo* A des clusters dodécacarbonyles ( $C_{2h}$ ) et décacarbonyles ( $D_{2h}$ ) de cœur  $Co_4E_2$  à 8 PES. Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

Distances (Å)	M-M <sup>a</sup>	M-E <sup>a</sup>	E...E
$[Co_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2+}$	2.458	2.053	2.185
$[Co_4(CO)_{12}N_2]^{2+}$	2.674	2.013	1.383
$[Co_4(CO)_{12}N_2H_2]^{4+}$	2.615	2.248	2.434
$[Co_4(CO)_{12}P_2]^{2+}$	2.603	2.358	2.949
$[Co_4(CO)_{12}P_2H_2]^{4+}$	2.659	2.308	2.677
$[Co_4(CO)_{12}S_2]^{4+}$	2.609	2.332	2.854
$[Co_4(CO)_{10}C_2H_2]^{2-}$	2.787	2.095	1.405
$[Co_4(CO)_{10}N_2]^{2-}$	2.793	2.083	1.309
$Co_4(CO)_{10}N_2H_2$	2.446	2.045	2.185
$[Co_4(CO)_{10}P_2]^{2-}$	2.754	2.678	2.677
$Co_4(CO)_{10}P_2H_2$	2.692 (2.608) <sup>b</sup>	2.296 (2.244) <sup>b</sup>	2.562 (2.544) <sup>b</sup>
$Co_4(CO)_{10}S_2$	2.609 (2.546) <sup>c</sup> (2.539) <sup>d</sup>	2.327 (2.275) <sup>c</sup> (2.272) <sup>d</sup>	2.832 (2.783) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Valeur moyenne; <sup>b</sup> Référence [4]; <sup>c</sup> Référence [3a]; <sup>d</sup> Référence [3b].

Les distances moyennes Co-Co, Co-S et la distance S-S théoriques valent, respectivement, 2.609, 2.327 et 2.832 (Å), contre les valeurs expérimentales 2.546, 2.275, 2.783 (Å) [3a].

Nous signalons que les distances moyennes calculées sont légèrement surestimées par rapport à celles obtenues expérimentalement. La différence entre ces distances est de 0.06 Å pour la distance Co-Co, de 0.05 Å pour la distance Co-S, 0.05 Å pour la distance S-S.

Les longueurs de liaisons obtenues par Gervasio et Collaborateur [3b] sont conformes avec celles calculées en méthode DFT/BP86. Cependant, la distance moyenne Co-Co, qui vaut 2.539 Å est surestimée par rapport à celle trouvée par Hsuan et Collaborateurs, qui est égale à 2.546 Å [3a].

Cette surestimation est négligeable dans la précision du calcul. Ainsi la différence entre les structures calculées et expérimentales peut provenir des petites erreurs associées à notre niveau de théorie et de modélisation, aussi bien qu'à des interactions intermoléculaires à l'état solide.

Les principales données géométriques des isomères *nido* B des clusters de cœur  $Co_4E_2$  à 8 PES, à dix carbonyles de symétrie  $C_2$  et à douze carbonyles de symétrie  $C_{2v}$ , sont données dans le tableau 17.

**Tableau 17.** Principales distances (Å) et angles (°) optimisés en méthode DFT/BP86 des isomères *nido* B des clusters dodécarbonyles ( $C_{2v}$ ) et décacarbonyles ( $C_2$ ) de cœur  $Co_4E_2$  à 8 PES.

	M-M <sup>a</sup>	M-E <sup>a</sup>	E...E	$\alpha^b$ (°)
$[Co_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2+}$	2.813	1.940	2.529	84
$[Co_4(CO)_{12}N_2]^{2+}$	2.629	1.904	2.521	83
$[Co_4(CO)_{12}N_2H_2]^{4+}$	2.856	1.941	2.486	76
$[Co_4(CO)_{12}P_2]^{2+}$	2.828	2.310	2.990	90
$[Co_4(CO)_{12}P_2H_2]^{4+}$	3.252	2.290	2.762	77
$[Co_4(CO)_{12}S_2]^{4+}$	3.006	2.244	3.021	81
$[Co_4(CO)_{10}C_2H_2]^{2-}$	2.809	1.915	2.486	77
$[Co_4(CO)_{10}N_2]^{2-}$	2.559	1.927	2.342	111
$Co_4(CO)_{10}N_2H_2$	2.610	1.903	2.494	92
$[Co_4(CO)_{10}P_2]^{2-}$	2.964	2.317	3.612	64
$Co_4(CO)_{10}P_2H_2$	2.824	2.217	2.657	96
$Co_4(CO)_{10}S_2$	2.648	2.247	3.001	99

<sup>a</sup> Valeur moyenne; <sup>b</sup>  $M_4$  angle papillon.

Pour ces distances interatomiques, nous n'avons pas d'exemples théoriques ou expérimentaux pour comparaison. Mais, de manière générale, Les distances moyennes M-M varient de 2.629 à 3.252 (Å), dans le cas des clusters dodécarbonyles. Alors qu'elles sont comprises entre 2.559 et 2.964 (Å), pour les clusters décacarbonyles. Nous remarquons

qu'elles sont plus courtes pour les clusters à dix carbonyles. Nous assimilons ce résultat à l'effet de pontage des carbonyles sur les métaux.

Dans le tableau 18, nous consignons les résultats structuraux des isomères *nido* D et *arachno* D', des clusters de cœur  $Co_4E_2$  à 8 PES, à dix carbonyles de symétrie  $C_2$  à douze carbonyles de symétrie  $C_{2v}$ .

**Tableau 18.** Principales distances (Å) optimisées en méthode DFT/BP86 des isomères *nido* D et *arachno* D' des clusters dodécacarbonyles ( $C_{2v}$ ) et décacarbonyles ( $C_2$ ) de cœur  $Co_4E_2$  à 8 PES.

	Isomère	M-M <sup>a</sup>	M...M (équatoriale)	M...M (axial)	M-E <sup>a</sup>	E-E
$[Co_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2+}$	D	2.603	3.442	3.501	2.032	1.444
$[Co_4(CO)_{12}N_2]^{2+}$	D	2.668	3.676	3.551	2.146	1.214
$[Co_4(CO)_{12}N_2H_2]^{4+}$	D	2.720	3.658	3.605	2.029	1.439
$[Co_4(CO)_{12}P_2]^{2+}$	D'	2.711	3.714	3.482	2.328	2.284
$[Co_4(CO)_{12}P_2H_2]^{4+}$	D'	3.001	4.113	3.681	2.237	2.336
$[Co_4(CO)_{12}S_2]^{4+}$	D'	2.929	4.019	3.403	2.235	2.733
$[Co_4(CO)_{10}C_2H_2]^{2-}$	D	2.498	3.744	2.437	1.986	1.446
$[Co_4(CO)_{10}N_2]^{2-}$	D	2.562	3.641	3.795	2.101	1.252
$Co_4(CO)_{10}N_2H_2$	D	2.614	3.643	2.653	1.983	1.467
$[Co_4(CO)_{10}P_2]^{2-}$	D'	2.681	3.493	3.229	2.187	2.267
$Co_4(CO)_{10}P_2H_2$	D'	2.771	3.874	3.526	2.225	2.312
$Co_4(CO)_{10}S_2$	D'	2.875	3.139	4.027	2.398	2.015

Comme il n'existe pas d'exemple expérimental de composés isostructuraux et isoélectroniques à base de cobalt et aucune étude théorique n'a été déjà entreprise sur ce type de clusters, nous ne disposons pas de données géométriques pour comparaison.

De façon générale, nous remarquons en analysant le tableau 18 que les distances moyennes Co-Co sont plus courtes pour les clusters à dix carbonyles par comparaison à celle des clusters à douze carbonyles. Elles varient entre 2.603 et 3.001 (Å) pour les clusters

dodécarbonyles, alors qu'elles sont entre 2.498 et 2.875 (Å), dans le cas des clusters décacarbonyles.

Les distances métalliques équatoriales et axiales sont plus longues avec les éléments E= PH et S, au sein de la même famille.

Pour chaque série de composé, les distances E-E sont plus courtes que les autres, avec les éléments E= CH, N et NH.

Les distances CH-CH et HN-NH sont presque similaires dans les deux séries étudiées.

Les principales données géométriques de l'isomère *arachno* E de symétrie  $C_2$  des clusters de cœur  $Co_4E_2$  à 8 PES, à dix carbonyles et à douze carbonyles, sont données dans le tableau 19.

**Tableau 19.** Principales distances (Å) et angles ( $^\circ$ ) optimisés en méthode DFT/BP86 de l'isomère *arachno* E ( $C_2$ ) des clusters dodécarbonyles et décacarbonyles de cœur  $Co_4E_2$  à 8 PES. Valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

	M-M <sup>a</sup>	M-E <sup>a</sup>	M...E	E-E	$\alpha^b$ ( $^\circ$ )
$[Co_4(CO)_{12}C_2H_2]^{2+}$	2.586	2.007	2.740	1.405	133
$[Co_4(CO)_{12}N_2]^{2+}$	2.705	1.994	2.750	1.203	131
$[Co_4(CO)_{12}N_2H_2]^{4+}$	2.626	1.957	2.779	1.404	135
$[Co_4(CO)_{12}P_2]^{2+}$	2.650	2.350	3.169	2.142	132
$[Co_4(CO)_{12}P_2H_2]^{4+}$	2.785	2.246	3.452	2.128	143
$[Co_4(CO)_{12}S_2]^{4+}$	2.716	2.264	3.336	2.115	141
$[Co_4(CO)_{10}C_2H_2]^{2-}$	2.664	2.028	2.736	1.393	137
$[Co_4(CO)_{10}N_2]^{2-}$	2.719	2.077	2.683	1.221	134
$Co_4(CO)_{10}N_2H_2$	2.547	1.954	2.787	1.396	148
$[Co_4(CO)_{10}P_2]^{2-}$	2.669	2.363	3.177	2.139	137
$Co_4(CO)_{10}P_2H_2$	2.702	2.239	3.515	2.103	156
$Co_4(CO)_{10}S_2$	2.617	2.275	3.335	2.105	152

<sup>a</sup> Valeur moyenne; <sup>b</sup>  $M_4$  angle papillon.

L'examen du tableau 19 montre que l'angle papillon est plus grand dans le cas de E= PH et S par rapport aux autres éléments du groupe principal pris, dans les deux séries considérées.

Pour les deux séries des clusters à douze et à dix carbonyles, nous remarquons que les distances CH-CH, N-N et HN-NH sont plus courtes que dans le cas des autres éléments du groupe principal pris, notons que les distances CH-CH et HN-NH sont très proches.

Comme nous l'avons déjà signalé, même pour cette forme E, aucune investigation théorique ou expérimentale n'a été entreprise.

#### **IV.2.4- Etude comparative de la première et la deuxième série.**

Pour cette série de clusters, nous avons la même tendance pour tous les ligands E considérés: la structure C ne présente pas de minimum énergétique.

Les différentes optimisations faites en méthode DFT/BP86, conduisent soit à une structure de type A ou à un haut minimum d'énergie bloqué entre les structures C et A, à cause de l'orientation défavorable des carbonyles. Les minimas correspondants ne figurent pas dans le tableau 14.

L'allure obtenue pour la série des clusters à base de cobalt à douze carbonyles est qualitativement similaire à celle obtenue pour les clusters à base de fer étudiés précédemment (partie 1). En effet, les différents minima globaux sont du même type. A savoir la structure E est la plus stable pour les éléments de la deuxième période, et la structure A est la plus favorisée pour ceux de la troisième période.

Dans le cas de E= CH, la structure D se trouve à 4 kcal/mol seulement au-dessus du minimum énergétique global E. Cette différence est négligeable dans la précision du calcul. Nous constatons, donc que ces deux structures peuvent être isolées. L'isomère B est trouvé le moins stable.

Pour E= N, le même ordre de stabilité est trouvé que celui de E= CH, l'isomère E est le plus préféré, suivi par l'isomère D. l'isomère B est beaucoup moins stable. Nous constatons qu'avec les deux éléments du groupe principal C et N, qui possèdent pratiquement la même taille, la force de liaison E-E conditionne l'arrangement de ces clusters.

Dans le cas de E= NH, la structure E est également la plus stable. L'ajout de deux protons ne donne aucun effet sur l'ordre de stabilité.

En remplaçant les éléments CH, N et NH de la deuxième période par P, PH et S de la troisième période, nous obtenons un ordre de stabilité différent. L'isomère A est le plus favorisé.

En passant à la série des clusters décacarbonyles à base de cobalt. Les composés résultants sont chargés négativement et neutres, donc plus réalistes du point de vue charge, par rapport aux clusters des composés à douze carbonyles étudiés auparavant. La présence de dix carbonyles seulement impose une certaine contrainte structurale. Deux carbonyles se mettent en position ponteur.

De manière générale, il semble que les résultats correspondants à cette série des clusters décacarbonyles de cobalt sont très similaires à ceux obtenus pour la série des clusters dodécacarbonyles de cobalt. En effet, l'arrangement E est le plus favorisé, en prenant les éléments CH, N et NH. Par contre, avec E= P, PH et S, la structure A est la plus favorisée. Ce qui est en très bon accord avec le fait que seulement des structures *closo* de ce type aient été observées jusque là, telles que les deux clusters  $Co_4(Co)_{10}(\mu_4-PPh)_2$  [4] et  $Co_4(Co)_{10}(\mu_4-S)_2$  [3].

**Bibliographie.**

- [1] H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer and D. Wolters, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1219.
- [2] T. Jaeger, S. Aime and H. Vahrenkamp, *Organometallics*, 5 (1986) 245.
- [3] (a) W. C. Hsuan and L. F. Dahl, *Cryst. Struct. Comm.*, 4 (1975) 583; (b) G. Gervasio, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, D. Braga, S. F. A. Kettle, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*, 23 (1993) 255.
- [4] R. C. Ryan and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6905.
- [5] S. P. Foster, K. M. Mackay and Brian K. Nicholson, *Chem. Commun.*, (1982) 1156.
- [6] R. D. Adams and L.-W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 235.
- [7] R. D. Adams, I. T. Horváth and K. Natarajan, *Organometallics*, 3 (1984) 1540.
- [8] R. D. Adams and I. T. Horváth *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4718.
- [9] J.-S. Song, S.-H. Han, S. T. Nguyen, G. L. Geoffroy and A. L. Rheingold, *Organometallics*, 9 (1990) 2386.
- [10] E. Sappa, A. M. Manotti-Lanfredi, G. Predieri, A. Tiripicchio and A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 365.
- [11] A. Sironi, G. Gervasio and E. Sappa, *J. Cluster Sciences*, 5 (1994) 535.
- [12] H. Bantel, B. Hansert, K. A. Powell, M. Tasi and H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 8.
- [13] S. G. Bott, J. C. Wang, and M. G. Richmond, *J. Chem. Cryst.*, 29 (1999) 587.
- [14] (a) N. V. Sidgwick, *trans. Faraday Soc.*, 19 (1923) 469; (b) C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, 1 (1972) 337.
- [15] J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5305.
- [16] (a) R. B. King, Rouvray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7843; (b) R. B. King, *Inorg. Chim. Acta.*, 116 (1986) 99; (c) R. B. King, *Inorg. Chim. Acta.*, 116 (1986) 119; (d) R. B. King, *Inorg. Chim. Acta.*, 116 (1986) 125.
- [17] (a) R. E. Williams, *Prog., Boron Chem.*, 2 (1970) 51; (b) K. Wade, *Chem. Commun.*, (1971) 792; (c) R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1974; (d) K. Wade, *Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 1; (e) R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 67; (f) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, 9 (1976) 446; (g) K. Wade, *Transition Metal Clusters*, B. F. G. Johnson, Ed., Wiley: New York, (1981) 193.
- [18] (a) R. E. Williams, *Prog. Boron Chem.*, 2 (1970) 51; (b) K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 792; (c) R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1974; (d)

K. Wade, *Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 1; (e) K. Wade, *Transition Metal Clusters*, B. F. G. Johnson, Ed; Wiley: New York, (1982) 193; (f) M. E. O'Neil, K. Wade, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 461; (g) R. E Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 67; (h) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, 9 (1976) 446.

[19] (a) D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Ed. Prendice-Hall, International Editions, (1990); (b) D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.*, 236 (1972) 99; (c) R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3802; (d) D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 15 (1986) 31; (e) D. M. P. Mingos, R. L. Johnson, *Struc. And Bond.*, (Verlag), 68 (1987) 29; (f) D. M. P. Mingos, *Z. Lin, Chem. Rev.*, 90 (1990) 383; (g) D. M. P. Mingos, M. I. Forsyth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 610; (h) D. M. P. Mingos, *Chem. Commun.*, (1983) 706; (i) D. M. P. Mingos, D. G. Evans, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) C13; (j) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 311; (k) D. M. P. Mingos, S. Weisberger, S. Heeb, *New J. Chem.*, 17 (1993) 531; (l) D. M. P. Mingos, Hawes, *J. C. Chem. Commun.*, (1985) 991; (m) R. Johnson, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 647; (n) D. M. P. Mingos, R. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1445; (o) R. Johnson, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 407; (p) D. M. P. Mingos, Z. Lin, *Phys. D. Atoms, Molecules and Clusters*, 28 (1989) 2748; (q) R. Johnson, Z. Lin, D. M. P. Mingos, *New J. Chem.*, 13 (1989) 33; (r) Z. Lin, R. P. F. Kanters, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 91.

[20] (a) K. Wade, *Chem. Commun.*, (1971) 792; (b) K. Wade, *Electron Deficient Compounds*; Nelson: London, (1971); (c) K. Wade, *Inorg. Chem. Radiochem.*, (1976) 18.

[21] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Wangbo, *Orbital Interactions in chemistry*; John Wiley: New York, (1985).

[22] (a) M. Elia, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1148; (b) R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.

[23] J.-F. Halet, R. Hoffmann, and J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1695.

[24] S. Kahlal, J.-F. Halet, and J.-Y. Saillard, *New J. Chem.*, 15 (1991) 843.

[25] A. A. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulski, M. B. Hursthouse, and A. Karauloz, *Organometallics*, 4 (1985) 2227.

[26] M. G. Richmond and J. K. Kochi, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1334.

[27] M. G. Richmond and J. K. Kochi, *Organometallics*, 6 (1987) 254.

[28] M.-J. Don, M. G. Richmond, W. H. Watson, and A. Nagl, *Acta Cryst.*, C45 (1989) 736.

- [29] C. L. Schulman, M. G. Richmond, W. H. Watson, and A. Nagl, *J. Organomet. Chem.* 368 (1989) 367.
- [30] M.-J. Don, M. G. Richmond, W. H. Watson, and A. Nagl, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 417.
- [31] M.-J. Don, M. G. Richmond, W. H. Watson, and A. Nagl, *Acta Cryst.*, C47 (1991) 93.
- [32] S. Kahlal, K. A. Udachin, L. Scoles, A. J. Carty, and J.-Y. Saillard, *Organometallics*, 19 (2000) 2251.
- [33] N. Guechtouli, A. Boucekkine, J.-F. Halet, S. Kahlal, H. Meghezzi, J.-Y. Saillard, *J. Clust. Sci.*, 23 (2012) 913.
- [34] (a) G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S. A. G. van Gisbergen, G. C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF*, *J. Comput. Chem.*, 22 (2001) 931; (b) G. C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Towards an order-N DFT method*, *Theor. Chem. Acc.*, 99 (1998) 391; (c) ADF2008.01, SCM, *Theoretical Chemistry*, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherland, (2008).
- [35] (a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros., *chem. Phys.*, 2 (1973) 41; (b) E. J. Baerends, P. Ros., *Int. J. Quantum. Chem.*, S12 (1978) 169.
- [36] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.*, A 140 (1965) 1113.
- [37] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [38] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.*, 38 (1988) 3098.
- [39] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.*, 33 (1986) 7046.
- [40] P. A. M. Dirac, *The principles of quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, (1970).
- [41] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Edition Hermann, (1988).
- [42] L. Landou, E. Lifchitz, *Théorie Quantique relativiste*, (1972).
- [43] J. S. Griffith, *The Theory of transition metal Ion*, Cambridge University Press, (1964).
- [44] N. S. Lokbani-Azzouz, *Thèse de Doctorat d'état*, Alger, (2002).
- [45] L. L. Foldy, S. A., *Phys. Rev.*, 78 (1950) 29.
- [46] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.*, 99 (1993) 4597.
- [47] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.*, 101 (1994) 9783.
- [48] P. M. Boerrigter, G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 99 (1992) 84.
- [49] G. J. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooijs, *At. Nucl. Data tables*, 26 (1982) 483.
- [50] S. Kahlal, *Thèse de Doctorat*, Université de Rennes 1, (1992).

[51] N. Guechtouli, G. Lucas, A. Boucekkine, J.-F. Halet, S. Kahlal, N.-S. Lokbani-Azzouz, H. Meghezzi, and J.-Y. Saillard, *C. R. Chimie*, 8 (2005) 1863.

## CHAPITRE -V-

---

Etude du comportement fluxionnel des clusters

$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$  et  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$

---

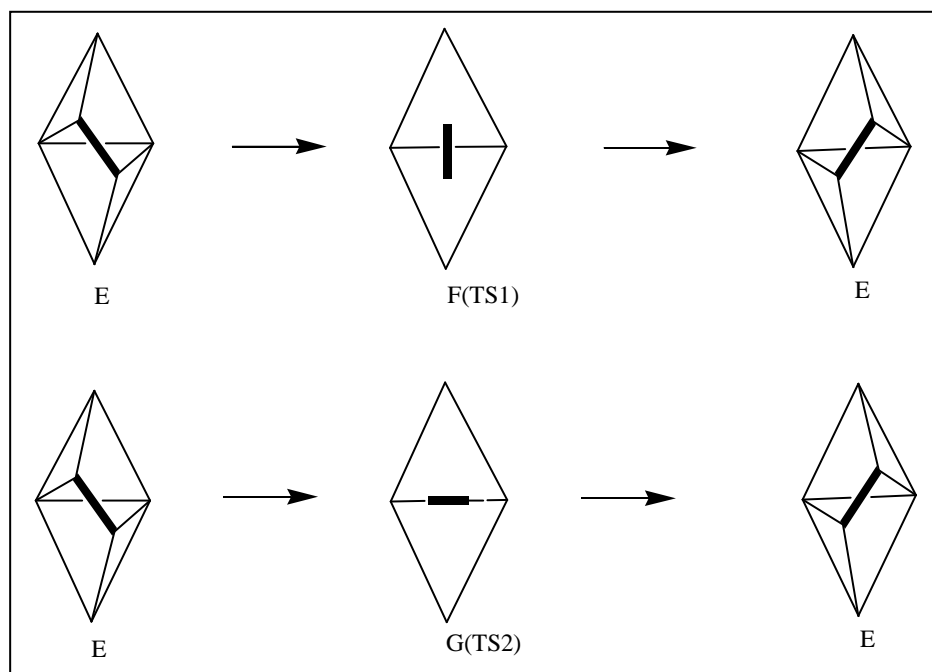
## I. Introduction.

Il convient de noter que l'existence de plusieurs isomères stables pour un même composé, qui présente de petites différences d'énergies entre ces isomères de squelette, soulève la question d'interconversion entre ces structures; c'est l'objet de cette troisième partie de calculs.

Les données de la littérature disponibles à ce jour n'évoquent aucune étude mécanistique sur les réarrangements qui s'opèrent sur ces différents isomères des clusters à 8 PES. Pour pallier à ce manque, nous nous proposons, tout d'abord, d'étudier la fluxionalité des clusters d'architecture octaédrique distordue de type E trouvés les plus stables (partie 1)  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$  et  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$ .

Notons que les calculs ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 03 en méthode DFT avec la fonctionnelle PBE1PBE, et la base LANL2DZ ExtraBasis. Tous les points stationnaires ont été entièrement caractérisés par l'intermédiaire de calculs analytiques de fréquences de modes normaux de vibration. Alors que les minima vrais n'ont aucune valeur imaginaire de fréquences de vibration, les états de transition sont caractérisés par une seule valeur imaginaire. Les procédés d'IRC (*Coordonnée Intrinsèque de Réaction*) ont été employés pour confirmer la nature de chaque état de transition reliant deux minima.

Deux chemins réactionnels sont possibles pour le réarrangement E vers son image miroir. Ils sont montrés sur la figure 1.



**Figure 1.** Chemins réactionnels possibles de la fluxionalité du cluster octaédrique distordu de cœur  $\text{M}_4\text{E}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{E} = \text{N}$ ,  $\text{NH}$ ).

Dans le premier chemin, la structure F est de type panier et de symétrie  $C_{2v}$ . Cette architecture est prédite stable pour 72 électrons de valence, c'est-à-dire 10 PES, deux paires électroniques en plus des composés étudiés dans ce travail, avec un angle papillon de  $112^\circ$ , et un écart énergétique HOMO/LUMO de 1.5 eV [1] et peut être considérée comme analogue isolobal du composé  $\text{P}_6(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  [2] qui adopte la même structure avec le même nombre de PES, l'angle dièdre est de  $115.5^\circ$ .

Dans notre cas, la structure F est instable; de ce fait, elle peut constituer un état de transition pour cette réaction. Nous le notons  $\text{TS}_1$ .

La structure G constitue un arrangement octaédrique *closo* dont la base est formée de deux atomes d'azote et deux atomes de fer. Sa symétrie est  $C_{2v}$ . Cette structure est instable pour un compte électronique de 8 PES. Elle est favorisée pour un compte de 7 PES. Dans la littérature, nous trouvons plusieurs clusters expérimentaux analogues à base de fer, ruthénium, cobalt et osmium adoptant le même arrangement et possédant un compte électronique similaire de 7 PES [3-25]. Citons le cluster à base de fer et carbone  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{C}_2\text{Me}_2$  [6], avec un angle papillon de  $115^\circ$ . Dans notre cas, cette structure G peut être considérée comme un état de transition noté  $\text{TS}_2$ .

## II. Etude du réarrangement fluxionnel du cluster *arachno* $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$ .

Les géométries des minima ainsi que celles des états de transition ont été optimisées en méthode DFT.

Le tableau 1 rassemble les données structurales du cluster  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$ , ainsi que celles de l'état de transition F, obtenus par nos calculs.

L'énergie du cluster E est de -1961.92 u.a. et l'écart HOMO/LUMO est de 3.12 eV. Toutes les fréquences obtenues pour ce composé E sont réelles ce qui montre qu'il correspond bien à un état stationnaire.

Les résultats suggèrent que le passage de l'isomère E vers son image miroir passe par un seul état de transition  $\text{TS}_1$  de symétrie  $C_{2v}$ , dont l'énergie est de -1961.86 u.a. et l'écart HOMO/LUMO est de 2.96 eV, donne une barrière énergétique de 33.4 kcal/mol.

L'analyse vibrationnelle confirme la nature de l'état de transition  $\text{TS}_1$ , avec une seule fréquence imaginaire, dont la valeur est de  $571.5i \text{ cm}^{-1}$ . La valeur de la plus basse fréquence réelle est de  $41.8 \text{ cm}^{-1}$ .

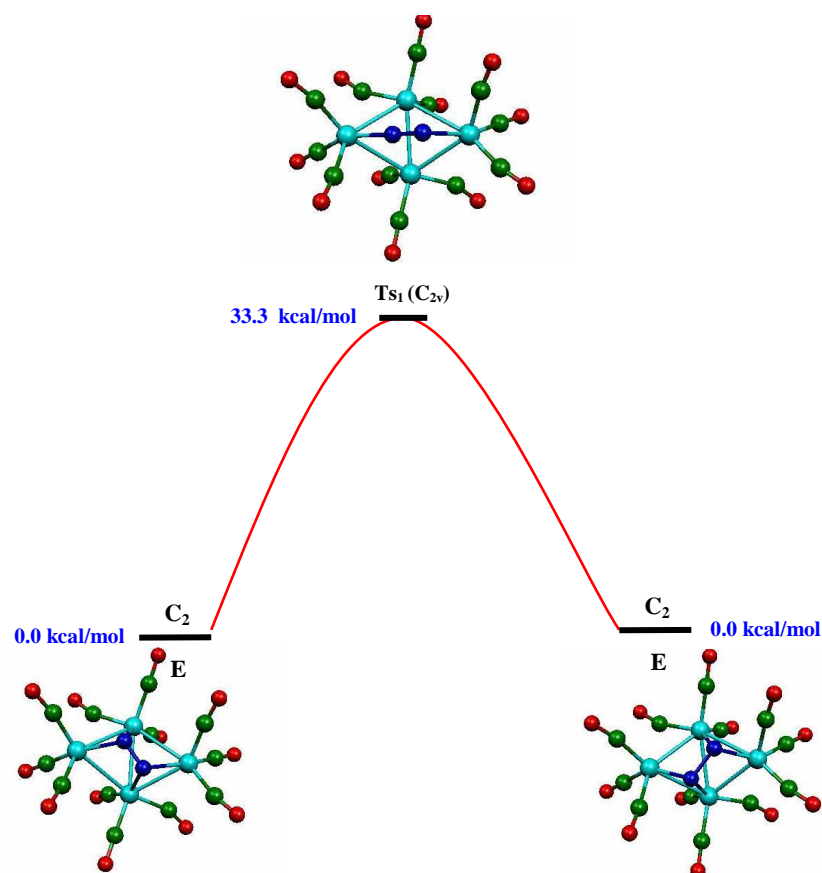
La vérification du mode normal de vibration correspondant à la fréquence imaginaire trouvé confirme qu'il s'agit bien du mouvement de rotation du vecteur N-N.

L'intermédiaire G supposé comme un  $\text{TS}_2$  ne correspond pas à un état de transition. L'analyse vibrationnelle conduit à plusieurs grandes valeurs imaginaires.

Cette étude mécanistique est illustrée par la figure 2.

**Tableau 1.** Paramètres structuraux optimisés en méthode PBE1PBE/LANL2DZ du cluster  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$ .

Distance Å)/ Angle $\alpha^b$ (°)	E ( $\text{C}_2$ )	F ( $\text{TS}_1$ )
Fe-Fe	2.667	2.838
Fe <sub>1</sub> -Fe <sub>2</sub> (la base)		2.330
Fe-N	2.033	1.849
Fe...N	2.906	3.007
N-N	1.247	1.123
$\alpha^b$	130.6	103.7



**Figure 2.** Profil énergétique du réarrangement fluxionnel de l'isomère E du cluster  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$ .

### III. Etude du réarrangement fluxionnel du cluster *arachno* $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$ .

Nos résultats indiquent que deux chemins réactionnels possibles ont pu être élaborés. Nous illustrons ces chemins dans la figure 3.

Les paramètres structuraux obtenus par nos calculs sont donnés dans le tableau 2.

L'énergie du minimum est de -1963.05 u.a. et son écart HOMO/LUMO est de 3.13 eV. Les fréquences des modes normaux de vibration obtenues pour cette structure sont toutes réelles ce qui confirme qu'on est en présence d'un minimum énergétique.

**Tableau 2.** Paramètres structuraux optimisés en méthode PBE1PBE/LANL2DZ du cluster  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$ .

Distance Å/ Angle $\alpha^b$ (°)	E(C <sub>2</sub> )	F (TS <sub>1</sub> )	G (TS <sub>2</sub> )
<b>Fe-Fe</b>	2.529	2.614	2.713
<b>Fe-Fe (la base)</b>	2.533		2.597
<b>Fe-NH</b>	2.543	1.858	1.955
<b>Fe...NH</b>	2.708	2.952	
<b>HN-NH</b>	1.406	1.380	1.391
<b><math>\alpha^b</math></b>	136	118.3	106.5

La géométrie de la structure F (TS<sub>1</sub>) de symétrie C<sub>2v</sub>, qui correspond à la structure panier a été optimisée. L'analyse vibrationnelle pour cet état a conduit à une fréquence imaginaire unique, qui correspond à la valeur 151.9i cm<sup>-1</sup>. La plus basse fréquence réelle est de 26.5 cm<sup>-1</sup>.

L'énergie de liaison de cet arrangement TS<sub>1</sub> est de -1962.92 u.a. L'écart HOMO/LUMO est de 2.29 eV.

La barrière d'activation pour le réarrangement polytopal correspondant est de 82.2 kcal/mol.

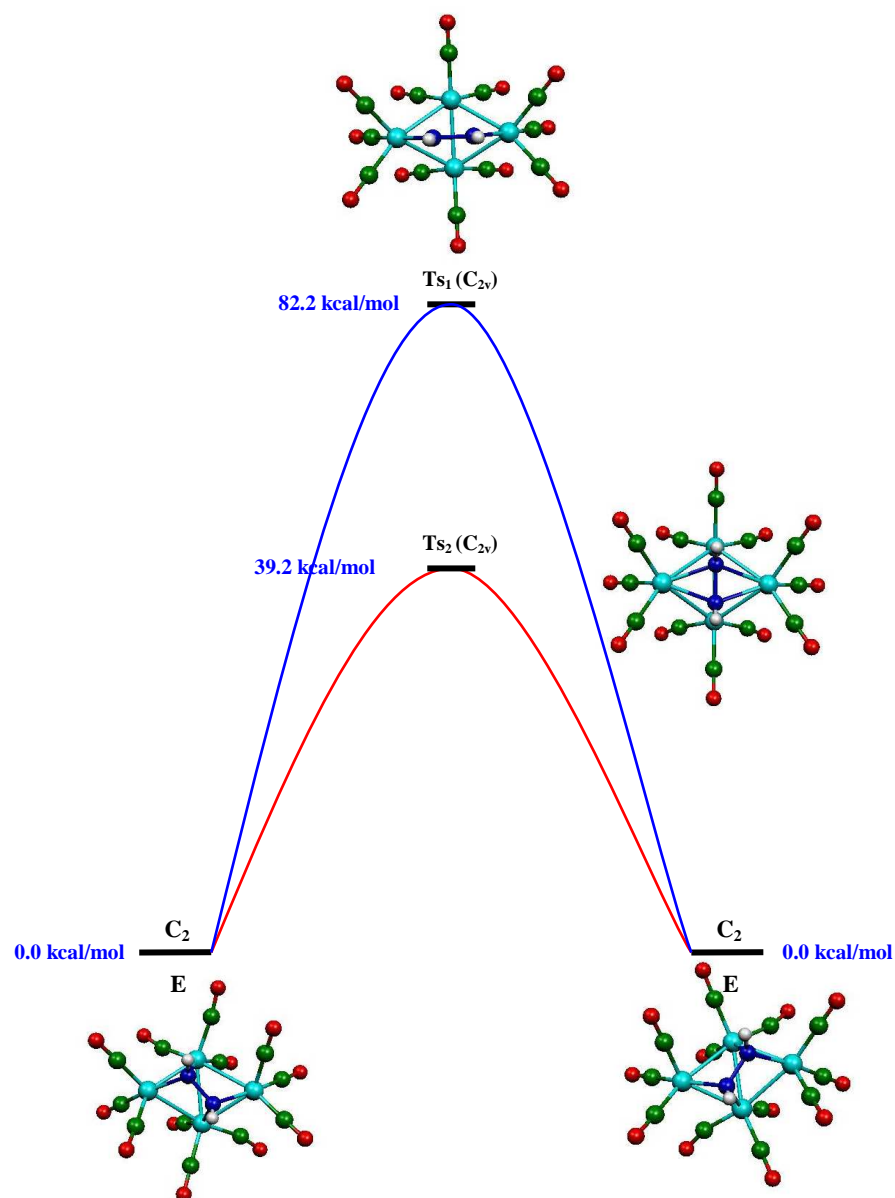
Cet état de transition est très haut en énergie. Nous constatons que la réaction est possible mais elle se fait très lentement.

La géométrie de la structure G (TS<sub>2</sub>) de symétrie C<sub>2v</sub> correspondante à la structure octaédrique *closo* a été également optimisée. Le calcul de fréquences des modes normaux de vibration pour cet état a donné une seule fréquence imaginaire, qui correspond à la valeur 147.9i cm<sup>-1</sup>. La plus basse fréquence réelle est égale à 38.9 cm<sup>-1</sup>.

L'énergie de liaison de la structure TS<sub>2</sub> est de -1962.99 u.a. L'écart HOMO/LUMO est égal à 2.65 eV.

L'énergie d'activation correspondante est de 39.2 kcal/mol. La réaction est donc possible et se fait facilement par rapport à celle dans laquelle l'état de transition est la structure panier.

Nous constatons que ce mécanisme nécessite le moins de déplacements des atomes.



**Figure 3.** Profil énergétique du réarrangement fluxionnel de l'isomère E du cluster  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$ .

#### IV. Conclusion.

Dans cette partie, nous avons procédé à une réaction d'isomérisation d'un des types de composés  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$  et  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$  étudiés auparavant (chapitre IV). Il s'agit d'une réaction d'énantiomérisation de clusters de symétrie  $C_2$ , dont un exemple typique est les clusters  $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-N}_2\text{Et}_2)$  [27] et  $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-N}_2\text{Me}_2)$  [28]. L'existence ou non d'intermédiaires et la nature des états de transition étaient inconnus à ce jour.

Pour les deux clusters étudiés, nous avons montré qu'il s'agit d'une réaction en une seule étape élémentaire.

Nos résultats indiquent qu'un seul chemin réactionnel est possible pour le réarrangement E du cluster  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2]^{2-}$  vers son image miroir. Il est caractérisé par un seul état de transition possédant une structure panier. Cette réaction est envisageable à température ambiante.

Par contre, deux chemins réactionnels sont possibles pour le réarrangement E du cluster  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}_2\text{H}_2$ . Deux états de transitions ont été déterminés. L'un correspond à une structure panier. Contrairement à ce qui a été trouvé dans le cas du cluster avec  $\text{E} = \text{N}$ , la barrière d'activation est très haute. Nous avons constaté que la réaction est possible mais elle se fait très lentement.

L'autre correspond à une structure octaédrique *closo*. Vu à la barrière d'activation trouvée, nous avons conclu que la réaction est envisageable à température ambiante, et que ce mécanisme nécessite le déplacement minimum des atomes.

**Bibliographie.**

- [1] S. Kahlal, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, (1992).
- [2] P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, M. Penk, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 600.
- [3] J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 1860.
- [4] H. T. Schacht, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 2239.
- [5] M. J. Chetcuti, P. E. Fanwick, J. C. Gordon, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4710.
- [6] H. Bantel, B. Hansert, A. K. Powell, M. Tasi, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 8.
- [7] J. F. Fox, W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, I. Tavanaiepour, S. Abdel-Mequid, V. W. Day, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3230.
- [8] L. Dieter, M. Heike, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1988) 27.
- [9] T. Albriez, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 667.
- [10] S. Aime, L. Milone, D. Osella, A. M. Lanfredi, A. Tripicchio, *Inorg. Chim. Acta.*, 71 (1983) 141.
- [11] E. Sappa, D. Belletti, A. Tripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Organomet. Chem.*, 359 (1989) 419.
- [12] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, G. J. Will, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 1190.
- [13] B. F. G. Johnson, J. Lewis, B. E. Reichert, K. T. Schorpp, G. M. Sheldrick, *J. C. S. Dalton*, (1977) 1417.
- [14] R. Mason, K. M. Thomas, *J. Organomet. Chem.*, 43 (1972) C39.
- [15] S. Aime, L. Milone, D. Osella, G. A. Vaglio, M. Valle, M. Tripicchio-Camellini, A. Tripicchio, *Inorg. Chim. Acta.*, 34 (1979) 49.
- [16] H. Bantel, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 677.
- [17] E. Roland, H. Vahrenkamp, *Organometallics*, 2 (1983) 183.
- [18] D. F. Jones, P. H. Dixneuf, A. Benoit, J.-Y. Le Marouille, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 1217.
- [19] R. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, S. W. Sankey, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) C1.
- [20] G. Gervasio, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, *Organometallics*, 4 (1985) 1612.
- [21] L. F. Dahl, D. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2450.
- [22] I. Ojima, N. Clos., R. J. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics*, 10 (1991) 3211.
- [23] D. Osella, M. Ravera, C. Nervi, *Organomet.*, 10 (1991) 3225.
- [24] I. T. Horvath, L. Zsolnai, G. Huttner, *Organometallics*, 5 (1986) 180.

[25] G. F. Stuntz, J. R. Shapley, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 9.

[26] E. Keller, D. Wolters, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1572.

[27] H. Bantel, B. Hansert, K. A. Powell, M. Tasi and H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 8.

[28] S. G. Bott, J. C. Wang, and M. G. Richmond, *J. Chem. Cryst.*, 29 (1999) 587.

---

## CONCLUSION GENERALE

---

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés énergétiques et structurales des isomères de squelette de clusters de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES (  $M= Fe, Ru, Os, Co$ ;  $E= CH, N, NH, P, PH$  et  $S$ ) où  $M$  désigne le métal et  $E$  l'élément du groupe principal. Les calculs ont été effectués, à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

La relation observée entre le compte électronique et la géométrie adoptée est parfois en désaccord avec les règles PSEP. Un certain nombre de composés  $M_4E_2$  violent ainsi ces règles.

Notre étude sur les diverses séries étudiées de composés octaédriques de cœur  $M_4E_2$  à 8 PES, nous a permis de mettre en évidence la stabilité des clusters organométalliques contenant des éléments du groupe principal.

A partir des résultats obtenus, nous avons tiré les tendances suivantes:

Lorsque l'élément du groupe principal est un ligand de la deuxième rangée, l'isomère *E*, d'architecture octaédrique distordue, qui maintient la liaison entre les deux éléments du groupe principal est l'un des structures les plus favorisées.

La structure *D*, qui possède un arrangement *nido*, et qui maintient aussi la liaison *E-E* est également l'une des structures les plus favorisées, dans le cas de ( $M= Fe, E= CH, N$ ), ( $M= Ru$  et  $Os$ ;  $E= CH, N$ ) et ( $M= Co, E= CH$  avec des carbonyles terminaux).

Nous avons constaté que la nature de l'élément du groupe principal conditionne l'arrangement structural de ces composés. Une liaison forte entre les deux éléments du groupe principal favorise l'isomère ayant ces deux éléments liés.

Dans le cas particulier de  $E= NH$ , la structure *nido B*, qui ne présente pas de liaison entre les éléments du groupe principal, semble être stable quelle que soit la nature du métal. Elle présente aussi un minimum énergétique avec les métaux ruthénium et osmium. A notre connaissance, cet arrangement structural n'est pas encore connu pour le nombre considéré de 68 EVC. Lorsque l'élément du groupe principal appartient au troisième groupe, la structure *closo A* est la plus favorisée, avec les métaux les plus électro-négatifs tels que  $Fe$ , et  $Co$ . Ce résultat est en parfait accord avec les structures expérimentales rapportées (tableau 1, chapitre IV), ainsi qu'avec les résultats des calculs semi empiriques faits précédemment. Cependant, la structure régulière *nido B* prédite par la théorie PSEP, n'est pas très loin en énergie. Cette structure devient la plus stable, avec les métaux les plus électro-positifs tels que  $Ru$  et  $Os$ . Ceci est en bon accord avec les données expérimentales (tableau 1, chapitre IV), ainsi qu'avec les

calculs faits précédemment. Nous avons conclu que l'électronégativité du métal constituant le squelette conditionne également la structure observée.

La structure *nido* D' qui n'est pas reportée jusqu'à présent, semble être un minimum d'énergie. Toutefois, en prenant les métaux ruthénium et osmium, et avec les éléments P et PH, elle est l'un des arrangements les plus stables. Tandis que la structure D ne présente pas un minimum énergétique. Nous suggérons que des composés à base de Ru, Os et E= PH avec le même compte électronique peuvent être isolés dorénavant.

Dans l'ensemble, il y a un accord satisfaisant entre nos résultats obtenus par la méthode DFT/BP86 et les résultats expérimentaux.

Finalement, il convient de noter que puisque nous signalons l'existence de plusieurs isomères stables pour un même composé. Ceci soulève la question d'interconversion entre les isomères de squelette, qui fait l'objet du deuxième chapitre de nos calculs.

Nous avons abordé l'étude du comportement fluxionnel de l'isomère E de symétrie  $C_2$ , le plus stable des clusters  $[Fe_4(CO)_{12}N_2]^{2-}$  et  $Fe_4(CO)_{12}N_2H_2$  étudiés auparavant (chapitre IV), dont les exemples typiques que sont les clusters isoélectroniques expérimentaux  $Ru_4(CO)_{12}(\mu_4-N_2Et_2)$  et  $Ru_4(CO)_{12}(\mu_4-N_2Me_2)$ .

Pour les deux clusters étudiés, nous avons montré qu'il s'agit d'une réaction en une seule étape élémentaire, et nous avons caractérisé les états de transitions. La hauteur de la barrière d'activation a été analysée en fonction de la nature des éléments composant le squelette  $M_4E_2$ .

Les résultats trouvés à partir de l'étude de la stabilité des isomères de squelette des clusters à cœur  $M_4E_2$  nous incitent à étudier d'autres séries de clusters avec d'autres architectures et d'autres comptes électroniques.

Les résultats obtenus pour les réactions de réarrangement nous encouragent à avoir comme perspectives l'exploration de la fluxionalité des séries des clusters à base de ruthénium, d'osmium et de cobalt.

**ANNEXE**

---

**LOGICIEL DE CALCUL UTILISE**  
**ADF**  
**(AMSTERDAM DENSITY FUNCTIONAL)**

---

## I- Introduction.

Le programme ADF (*Amsterdam Density Functional*) est un programme de Fortran pour des calculs sur des atomes et des molécules en phase gazeuse ou en solution, pour tous les éléments du tableau périodique. Il a été développé à l'Université de Vrije à Amsterdam par Baerends et Collaborateurs [1], Une bande séparée de programme est disponible pour l'étude des systèmes périodiques: cristaux, surfaces, et polymères. Le programme de COSMO-RS est employé pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides. Il peut être employé dans la spectroscopie moléculaire, la chimie organique et inorganique, la cristallographie et la chimie pharmaceutique.

La méthode de calcul utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*Density Functional Theory*), qui se base sur l'approche de Kohn-Sham (voir partie DFT, chapitre III).

Les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilk et Nusair [2] alors que les corrections de gradient de l'échange et de la corrélation sont apportées par les fonctionnelles GGA telles que celles de Becke B88 [3] et de Perdew P86 [4] que nous avons utilisées dans notre travail. Les méthodes relativistes les plus récentes (ZORA et Spin-Orbite) [5] (chapitre III) sont implémentées dans ce programme qui offre des bases d'orbitales de Slater parfaitement adaptées pour le traitement des systèmes moléculaires contenant des éléments lourds (l'osmium en ce qui nous concerne).

## II- Bases d'orbitales utilisées.

### II.1- Les fonctions de bases de Slater (STO).

Trois fonctions de bases de type Slater (STO) de type  $n^\zeta$  sont utilisées [6].

Ces orbitales de Slater ressemblent plus aux véritables orbitales atomiques que les orbitales de type Gaussien (GTO) plus communes. Par conséquent, moins de STO que GTO sont nécessaires pour un niveau donné de précision; ceci mène à une description plus précise et plus intuitive des orbitales moléculaires à la même taille de l'ensemble de bases.

$$\psi(r) = Y_{l,m} r^n e^{-\zeta r} \quad (1)$$

Ces orbitales sont centrées sur les noyaux, les  $Y_{l,m}$  sont les harmoniques sphériques, et le facteur exponentiel  $\zeta$  (zêta) détermine la décroissance à longue portée de la fonction.

Le code ADF comporte plusieurs ensembles de bases d'orbitales complètement testées, s'étendant, en qualité, de la simple-zêta (SZ) à la quadruple-zêta (QZ) avec diverses fonctions diffuses et de polarisation (voir détails ci-dessous). Les ensembles de base «tout électron» et «cœur gelé» sont disponibles pour tous les éléments. L'approximation du «cœur gelé» peut être employée d'une façon contrôlée pour réduire considérablement le temps de calcul pour des systèmes comportant des atomes lourds.

## II.2- Acronymes des bases d'orbitales.

- SZ: « single zeta »
- DZ: « double zeta »
- DZP: « double zeta + 1 fonction de polarisation »
- TZP : « triple zeta + 1 fonction de polarisation »
- TZ2P: « triple zeta + 2 fonctions de polarisation »
- TZ2P+: « TZ2P + extra d ( métaux 3d ) or extra f »
- pVQZ, QZ3P: «quadruple zeta + 3 fonctions de polarisation, even tempered»
- QZ3P-nD: « QZ3P + n diffuse sets of s, p, d, and f functions, even tempered»
- QZ4P: « quadruple zeta + 4 fonctions de polarisation function, relativistically optimized»

## III- Utilisation du logiciel ADF.

Ce programme de calcul est utilisé pour le calcul:

- d'optimisation de géométrie.
- des fréquences et des propriétés thermodynamiques.
- des états de transition.
- des énergies d'excitations, des polarisabilités et des hyper polarisabilités.
- des constantes de couplage spin-spin.
- des charges atomiques par l'analyse de Hirshfeld, l'analyse de Voronoi ou par l'analyse de Mulliken.

## IV- Principales fonctionnelles d'échange-corrélation.

Le tableau ci-dessous renseigne les principales fonctionnelles d'échange-corrélation employées dans les calculs DFT classées selon le type d'approximation utilisé. Une description plus complète ainsi que les références relatives aux diverses fonctionnelles

reprises dans le tableau peuvent être trouvée dans le review publié par S.F. Sousa et Collaborateurs [7].

**Tableau 1.** Principales fonctionnelles d'échange-corrélation.

Type	Fonctionnelle	Année	Fonctionnelle d'échange	Fonctionnelle de corrélation
LSDA	SVWN3	1981	Slater	VWN n°3
	SVWN5	1981	Slater	VWN n°5
	SPWL	1992	Slater	Perdew Wang locale
	BLYP	1988	Becke88	Lee-Yang-Parr
	BP86	1988	Becke88	Perdew86
	BPW91	1991	Becke88	Perdew-Wang 91
	PBE	1996	Perdew-Burke-Ernzerhof	Perdew-Burke-Ernzerhof
GGA	BPBE	1996	Becke88	Perdew-Burke-Ernzerhof
	G96LYP	1996	Gill96	Lee-Yang-Parr
	HCTH	1998	Hamprecht-Cohen-Tozer-Handy	Hamprecht-Cohen-Tozer-Handy
	mPWLYP	1998	modified Perdew-Wang91	Lee-Yang-Parr
	mPWPW91	1998	modified Perdew-Wang91	Perdew-Wang91
	XLYP	2004	Becke88 + Perdew-Wang91	Lee-Yang-Parr
MGGA	BB95	1996	Becke88	Becke95
HGGA	B3LYP	1994	Becke88	Lee-Yang-Parr
HMGGA	B1B95	1996	Becke88	Becke95

Le tableau 2 donne les logiciels implémentant la DFT.

**Tableau 2.** Logiciels implémentant la DFT.

- Abinit
- ADF
- AIMPRO
- Atomistix Toolkit
- CADPAC
- CASTEP
- CP2K
- CPMD
- CRYSTAL06
- DACAPO
- DALTON
- DMol3
- EXCITING
- FLEUR
- GAMESS (UK)
- GAMESS (US)
- GPAW
- JAGUAR
- MOLCAS
- MOLPRO
- MPQC
- NWChem
- OpenMX
- ORCA
- ParaGauss
- PARATEC
- PARSEC
- PC
- GAMESS
- PLATO
- Q-Chem
- SIESTA
- Socorro
- Spartan
- SPR-KKR
- TURBOMOLE
- VASP
- WIEN2k
- PWscf
- deMon2K

**Bibliographie.**

- [1] (a) G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.A.G. van Gisbergen, G.C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF, J. Comput. Chem.*, 22 (2001) 22, 931; (b) G.C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, Towards an order-N DFT method, *Theor. Chem. Acc.*, 99 (1998) 391.
- [2] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [3] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38 (1988) 3098.
- [4] (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 8822; (b) J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 7046.
- [5] (a) J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Mol. Phys.*, 36 (1978) 1789; (b) J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *Mol. Phys.*, 38 (1979) 1909.
- [6] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF, J. Comp. Chem.*, 22 (2001) 931.
- [7] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, *J. Phys. Chem.*, 111 (2007) 10439.